

СУЛЬФИДНЫЕ CoRMoV-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА

© 2023 г. Н. А. Виноградов^{1,2,*}, В. В. Тимошкина¹, Е. А. Цилимбаева¹,
Г. О. Засыпалов², А. А. Пимерзин^{2,3}, А. П. Глозов²

¹ Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³ ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: nikkodym@gmail.com

Поступила в редакцию 06 апреля 2023 г.

После доработки 11 мая 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Смешанные CoMo-сульфидные катализаторы на основе γ -оксида алюминия и галлуазитных нанотрубок (ГНТ) синтезированы методом пропитки по влагоемкости растворами солей фосфор- и ванадийсодержащих гетерополиокислот (структуры Кеггина). Полученные материалы, охарактеризованные методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, термопрограммируемого восстановления в оксидной и сульфидных формах, спектроскопии комбинационного рассеяния, исследованы в реакциях гидрирования нафталина и гидродесульфуризации дибензотиофена. Установлено, что большую активность в этих реакциях показал катализатор на основе галлуазитных нанотрубок.

Ключевые слова: гидродесульфуризация, сульфидные катализаторы, гидроочистка, гидрирование, дибензотиофен, галлуазит, модибден, ванадий

DOI: 10.31857/S002824212304007X, **EDN:** OJLEQF

Гидроочистка – один из самых крупнотоннажных процессов получения экологически чистых топлив в современной нефтепереработке. В процессе гидроочистки происходит удаление серо- и азотосодержащих соединений, а также гидрирование полиароматических соединений, что приводит к повышению товарного качества продуктов [1, 2]. Однако ухудшение качества перерабатываемого сырья и необходимость вовлечения вторичных фракций нефти вызывают потребность в повышении эффективности процесса гидроочистки, в первую очередь путем использования более активных катализаторов [3].

Традиционные промышленные катализаторы гидроочистки представляют собой сульфиды Co(Ni)Mo на γ -оксиде алюминия [1]. Существуют

два основных метода повышения эффективности катализаторов гидроочистки: изменение свойств активной сульфидной Co(Ni)MoS-фазы (дисперсность, степень сульфидирования, доля частиц Co(Ni)MoS-фазы II типа); использование новых носителей, обладающих преимуществами по сравнению с традиционными (иерархическая структура пор, большее количество кислотных центров Бренстеда, модифицирование дополнительными элементами) [4, 5].

Свойства активной фазы катализатора – компонента катализатора, непосредственно участвующего в каталитической реакции, – могут быть улучшены путем изменения состава прекурсоров. Для этого в пропиточные растворы добавляю органические компоненты (оксикислоты и гликоли),

способствующие вовлечению промоторов (Co(Ni)) в состав активной сульфидной фазы [6–8]. Также ранее было показано, что гетерополисоединения (ГПС), в частности структуры Кеггина, являются перспективными прекурсорами активной фазы. ГПС представляют собой класс неорганических полиядерных комплексов, основой которых являются атомы кислорода и атомы ряда переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (Si, As, B, P) в высшей степени окисления. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств; так, например, фосфорсодержащие гетерополиокислоты, являются предшественниками высокоактивных оксидных катализаторов окислительного дегидрирования и сульфидных катализаторов гидроочистки [4, 10]. Отличительная особенность гетерополисоединений – возможность изменения молекулярной структуры анионов при изменении pH, концентрации или состава раствора [11]. Структура аниона в пропи-точном растворе оказывает существенное влияние на активную фазу катализатора; в частности, было описано увеличение активности катализатора при добавлении ванадия в состав ГПС-прекурсора активной фазы в процессах гидрообессеривания и гидрирования [12].

Носитель катализатора гидроочистки может быть модифицирован путем добавления в его состав новых элементов (B, Si, P, La, Ti, Zr, K, Nb), что приводит к изменению кислотных свойств носителя и взаимодействия пары активная фаза–носитель [13–16]. Также перспективным является использование композитных носителей, состоящих из нескольких типов материалов [17, 18]. Так, в частности, было показано, что добавление в состав оксидного носителя галлаузитных алюмосиликатных нанотрубок (ГНТ) положительно сказывается на прочностных и текстурных свойствах катализатора [19]. Благодаря развитой поверхности, несущей электрический заряд, внешняя поверхность галлаузита состоит из отрицательного заряженного оксида кремния, а внутренняя – из положительно заряженного оксида алюминия. Преимущество этого материала – экологичность, а также большой диаметр пор (10–30 нм) [20] и возможность селективной модификации внешней или внутренней поверхности. Использование ГНТ в качестве носителей сульфидных катализаторов оказалось

эффективным в процессе гидроочистки дизельных фракций нефти; высокая активность катализатора была обусловлена стабилизацией частиц активной CoMoS-фазы внутри галлаузитных нанотрубок [21].

Цель работы – синтез и исследование сульфидных ванадийсодержащих CoMo-катализаторов на основе галлаузитных нанотрубок в процессе гидрообессеривания дибензотиофена. Таким образом, использование алюмосиликатных нанотрубок галлаузита в качестве функционального компонента носителей катализаторов, а также исследование особенностей формирования частиц активного компонента при нанесении из растворов солей фосфор- и ванадийсодержащих гетерополиокислот структуры Кеггина.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе PMoV-гетерополиокислоты состава $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ структуры Кеггина были синтезированы по методике [13]: сначала V_2O_5 ($\geq 99.6\%$, фирма «Sigma Aldrich») растворяли в H_2O_2 (37%-ный раствор, ООО «Реактив», Россия) с получением пероксованадиевых соединений, самопроизвольно разлагающихся с образованием раствора $H_6V_{10}O_{28}$; последний стабилизировали добавлением H_3PO_4 (85%-ная, ООО «Вектон»), получая раствор $H_9PV_{14}O_{42}$. Его вводили в кипящую водную суспензию $H_3PO_4 + MoO_3$ ($\geq 99\%$, ООО «Вектон»), при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$. Полученный раствор концентрировали упариванием и использовали в приготовлении прекурсора активной фазы [22].

Носитель $\gamma-Al_2O_3$ представлял собой экструдат диаметром 2 мм марки Alumac 3 («Alumac», Франция).

Носитель на основе ГНТ ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, «Sigma-Aldrich») также был получен экструзией с использованием в качестве связующего бёмита марки Pural SB («Sasol») и азотной кислоты (65 мас. %, ООО «Реактив») в качестве пептизатора; соотношение ГНТ:бёмит = 70:30 мас. %. Полученные экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч. После сушки и прокаливания был получен носитель в виде экструдатов диаметром ок. 1 мм и длиной 1.5–2 мм.

CoPMoV-катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$, $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, ООО «Вектон») и лимонной кислоты (98%, ООО «Реактив»). После пропитки образцы сушили при температурах 60 и 80°C по 2 ч и при 110°C 6 ч. Содержание активных металлов было выбрано на основе литературных данных [18] – MoO_3 – 18 мас. %, количество Co рассчитано так, чтобы сохранить мольное отношение Co к Mo равным 0.50. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS «Shimadzu» (Япония). Перед проведением каталитических испытаний катализатор измельчали и далее использовали частицы фракции 0.50–0.25 мм.

Текстурные характеристики носителей и приготовленных катализаторов в оксидной форме были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05$ –0.3. Общий объем пор и их распределение по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) катализаторов в оксидной форме проводили на высокоточном автоматизированном приборе для исследования каталитической активности TPDRO 1100 (Thermo Scientific, США), оснащенном детектором по теплопроводности. Непосредственно перед анализом образцы высушивали в атмосфере аргона при 140°C в течение 2 ч. ТПВ проводили смесью N_2/H_2 (5 об. % H_2) в следующих условиях: скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, диапазон температур от 25 до 1000°C.

КР-спектроскопическое исследование катализаторов в оксидной форме было выполнено в режиме обратного рассеяния на микро-КР-спектрометре Renishaw InVia (Великобритания), оснащенном детектором с зарядовой связью (ПЗС), аргоновым лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 штрихов/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировали в пятно размером 2 мкм с мощностью лазера от 1 до 5 мВт. Все спектры КР

регистрировали при комнатной температуре в диапазоне от 100 до 3300 см^{-1} , однако из-за интенсивного фонового сигнала алюмооксидных носителей в работе представлен только спектральный диапазон 600–1200 см^{-1} , характерный для моды валентных колебаний Mo–O.

Исследование катализаторов в сульфидной форме методом ТПВ проводили в две стадии. Сначала образцы сульфидировали при 400°C в течение 4 ч в токе смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (10 об. % H_2S , водород – баланс). Затем сульфидированные катализаторы подвергали ТПВ смесью N_2/H_2 (5 об. % H_2) в следующих условиях: скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, диапазон температур от 25 до 600°C.

Каталитические свойства смешанных катализаторов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 0.9 мл (размер частиц 0.50–0.25 мм). Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч.

Поскольку большая доля сернистых и полиароматических соединений нефти приходится на производные дибензотиофена (ДБТ) и нафталина, при исследовании активности катализаторов гидроочистки в лабораторных условиях мы в качестве модельных соединений использовали именно эти соединения. Состав модельной смеси – ДБТ (0.86 мас. %), нафталин (3.0 мас. %) в толуоле; внутренний стандарт – *n*-гексадекан (1.0 мас. %). В условиях каталитических испытаний продукты превращения толуола не наблюдались.

Каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания и гидрирования исследовали при следующих условиях: температурный интервал 300–340°C, давление водорода в системе 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 20–60 ч^{-1} и объемное отношение H_2 к сырью 600 нл/л. Процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч после получения стабильной степени превращения реагента.

Состав жидких продуктов, определяли с хроматографически на приборе Кристалл-5000, снабженном пламенно-ионизационным детектором и колонкой с неполярной фазой OV-101 (30 м × 0.5 мм × 0.5 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан).

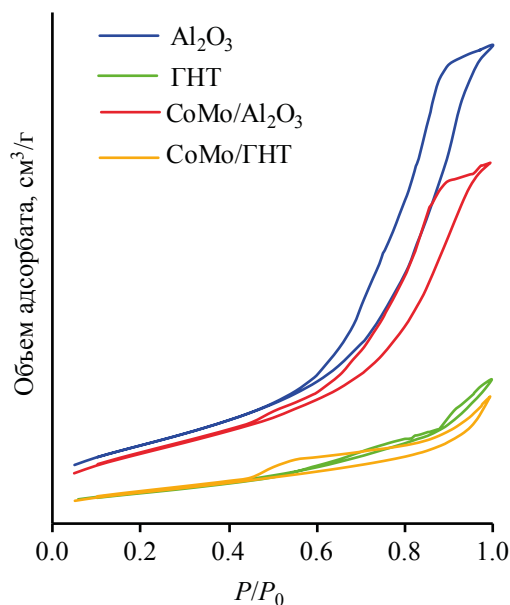


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для носителей и катализаторов в оксидной форме.

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

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

где F – расход реагента (ДБТ или нафталина), моль/ч; W – масса MoO_3 , г; x – конверсия реагента, %.

Кроме этого, оценивали селективность протекания реакции гидрообессеривания ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД). Величину ($SeI_{\text{ГИД/ГДС}}$) рассчитывали, как отношение сум-

марной 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:

$$SeI_{\text{ГИД/ГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ЦГБ}}$, $C_{\text{ДЦГ}}$, $C_{\text{ТГДБТ}}$, $C_{\text{БФ}}$ – концентрации циклогексилбензола, дициклогексила, тетрагидродибензотиофена и бифенила, соответственно [23].

Величину наблюдаемой энергии активации E_a оценивали по экспериментальной зависимости $\ln k$ от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства носителей и катализаторов в оксидной форме. Состав и текстурные характеристики носителей синтезированных на их основе катализаторов в оксидной форме приведены в табл. 1, а изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам – на рис. 1 и рис. 2. Изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых материалов [24]. Образцы на основе оксида алюминия характеризуются петлей гистерезиса типа H1 с максимумом в области 0.6–0.8 P/P_0 , что характерно для цилиндрических пор.

Носитель и катализатор на основе ГНТ в оксидной форме характеризуются петлями гистерезиса типа H3. Распределение пор по размерам материалов на основе ГНТ является бимодальным с максимумами около 6 и 20–30 нм, относящимся к связующему и полостями галлуазита, соответственно.

Таблица 1. Характеристика носителя и серии катализаторов в оксидной форме

Катализатор (образец)	Содержание, мас. %			Мольное соотношение элементов CO/(Mo + V)	Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	CoO		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{макс}}$ *, нм
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	300	0.819	8 и 12
ГНТ	–	–	–	–	125	0.230	6 и 30
CoMo/Al ₂ O ₃	17.3	1.0	4.7	0.50	272	0.589	8 и 11
CoMo/ГНТ	17.1	1.1	4.8	0.51	109	0.194	4 и 20

* – максимум на кривой распределения пор по размеру (рис. 2).

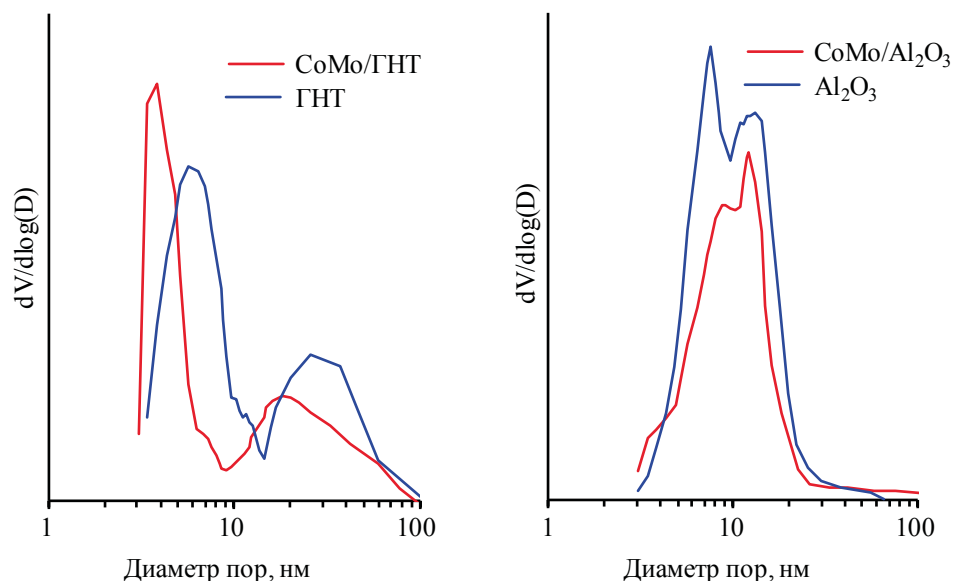


Рис. 2. Кривые распределения пор по размеру для носителей и катализаторов в оксидной форме.

Нанесение прекурсоров активных металлов приводит к снижению удельных площадей и объема пор. На кривых распределения пор по размерам происходит также смещение максимумов в сторону меньших значений.

Кривые ТПВ оксидных образцов катализаторов представлены на рис. 3. На кривых ТПВ полученных катализаторов наблюдаются два основных пика. Первый пик (при $T_{\max} = 500\text{--}520^\circ\text{C}$) связан с восстановлением октаэдрических частиц Мо и схож для обоих образцов. Второй, высокотемпературный, пик соответствует восстановлению тетраэдрических частиц молибдена; его смещение для

образца на основе ГНТ в область низких температур (850°C против 930°C) указывает на меньшее взаимодействие активной фазы и носителя. Пик при 620°C соответствует восстановлению частиц Co [25].

Состояние оксидного прекурсора на поверхности катализатора было также исследовано методом КР-спектроскопии; полученные спектры представлены на рис. 4. Основной пик при 944 см^{-1} с широким плечом около 892 см^{-1} относится к аниону $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, что согласуется с работой [26]. Кроме того, на спектре образца CoMo/ГНТ наблюдается пик при 995 см^{-1} , относящийся к исходному анио-

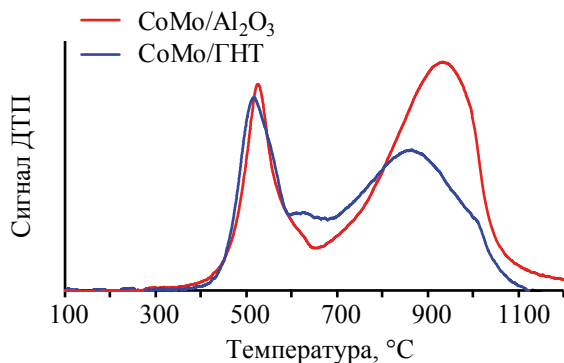


Рис. 3. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в оксидной форме.

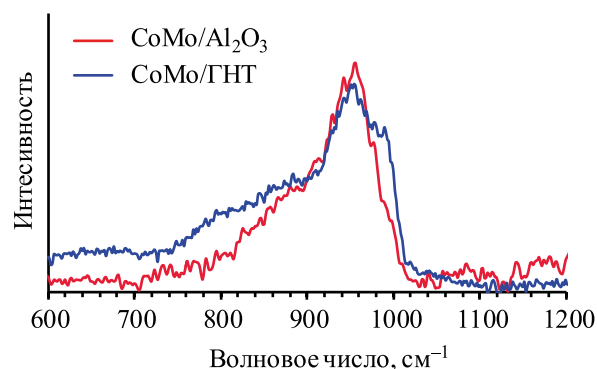


Рис. 4. КР-спектры образцов катализаторов в оксидной форме.

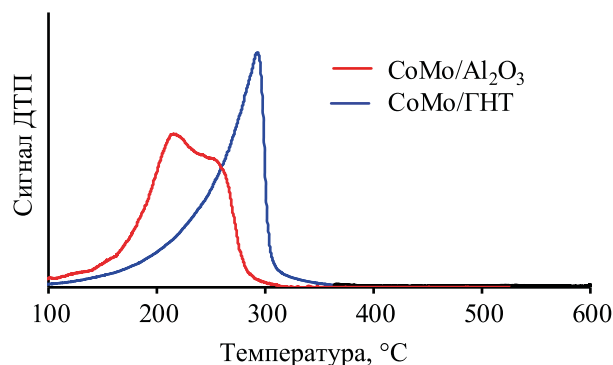


Рис. 5. Кривые термoproграммируемого восстановления образцов катализаторов в сульфидной форме.

ну $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, что указывает на частичное сохранение комплексов со структурой Кеггина, содержащихся в пропиточном растворе [27].

Свойства катализаторов в сульфидной форме. С целью определения свойств активной фазы катализаторов для образцов в сульфидной форме также были проведены исследования ТПВ; кривые представлены на рис. 5.

В процессе восстановления сульфидированных CoMo-катализаторов происходит разрыв связей

Mo–S; таким образом становится возможным оценить силу связей и способность образования координационно-ненасыщенных центров (КНЦ). Сульфидированные образцы CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ характеризуются областями поглощения водорода в диапазоне 150–300°C [28]. Восстановление образца на основе ГНТ начинается при значительно более низкой температуре, что указывает на меньшую энергию связи Mo–S. Большая подвижность атомов серы может быть связана с уменьшением взаимодействия активной фазы и носителя из-за наличия в составе ГНТ оксида кремния, что приводит к образованию большей доли многослойных частиц CoMoS-фазы. Образование КНЦ в ходе восстановления происходит на краях и углах частиц CoMoS-фазы. Количество поглощенного водорода коррелирует с количеством образовавшихся КНЦ. Образцы CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ характеризуются близкими значениями поглощенного водорода, что указывает схожее количество КНЦ.

Результаты каталитических экспериментов — значения конверсий дибензотиофена и нафталина при различных условиях для сульфидированных катализаторов представлены в табл. 2. Конверсия

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний на сульфидированных катализаторах. Условия испытаний: температура 300–340°C, давление водорода 3.0 МПа, ОСПС 20–60 ч⁻¹ и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л

Катализатор/Скорость подачи вещества (ОСПС), ч ⁻¹		CoMoS/Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ
Конверсия ДБТ (300°C), %			
20		24	46
40		11	23
Конверсия ДБТ (320°C), %			
20		59	84
40		31	51
Конверсия ДБТ (340°C), %			
20		82	96
40		41	85
60		25	41
Конверсия нафталина (300°C), %			
20		7	18
40		2	8
Конверсия нафталина 320°C, %			
20		15	30
40		6	15
Конверсия нафталина 340°C, %			
20		26	45
40		15	26
60		8	11

Таблица 3. Константы скорости реакции и энергии активации в реакциях гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина на сульфидных CoMo-катализаторах

Катализатор	Температура, °C	Константа скорости ГДС ДБТ/ГИД нафталина, $\times 10^4$, моль г ⁻¹ ч ⁻¹	Энергия активации, ГДС ДБТ/ГИД нафталина, кДж/моль
CoMoS/Al ₂ O ₃	300	22.8 $\pm$ 0.7/28.9 $\pm$ 1.5	129.5/98.6
	320	65.1 $\pm$ 2.5/60.1 $\pm$ 3.3	
	340	133.9 $\pm$ 5.8/111.4 $\pm$ 7.8	
CoMoS/ГНТ	300	34.8 $\pm$ 2/54.0 $\pm$ 3	130.0/81.5
	320	93.0 $\pm$ 3.0/95.9 $\pm$ 6.7	
	340	206.1 $\pm$ 7.0/165.1 $\pm$ 9.6	

ДБТ для образца CoMoS/ГНТ находится в интервале от 23.3% до 96.2%, для CoMoS/Al₂O₃ – от 11.4% до 82.3%.

Гидрирование нафталина при условиях проведения испытаний (300–340°C, давление водорода 3.0 МПа, ОСПС 20–60 ч⁻¹, объемное отношение Н₂ к сырью 600 нл/л) наблюдалось только в тетралин; продукты более глубокого гидрирования (*цис-/транс*-декалин) отсутствовали. Степень превращения нафталина для образца CoMoS/ГНТ варьируется в диапазоне от 7.9% до 45.2%, для CoMoS/Al₂O₃ – от 2.3% до 25.8%.

Максимальные конверсии ДБТ и нафталина (96.2% и 25.8%, соответственно) были достигнуты при 340°C и ОСПС 20 ч⁻¹ для катализатора CoMoS/ГНТ. Также стоит отметить, что при 340°C и ОСПС 40 ч⁻¹ конверсия ДБТ для CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ значительно различается – 85 и 41%, соответственно. Высокая активность катализатора при высоких значениях объемных скоростей подачи сырья может быть связана с развитой системой пор образца на основе ГНТ.

Таблица 4. Селективность протекания реакции гидрообессеривания ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД)

Катализатор	<i>Sel</i> _{ГидГДС}		
	300°C	320°C	340°C
CoMoS/ГНТ	0.31	0.24	0.20
CoMoS/Al ₂ O ₃	0.21	0.21	0.16

Значения констант скоростей и энергий активации реакций, полученные на основе каталитических экспериментов, представлены в табл. 3.

Для катализатора CoMoS/ГНТ в реакции гидрообессеривания ДБТ константы скорости во всем диапазоне исследуемых температур значительно превышали константы скорости для катализатора CoMoS/Al₂O₃: 34.8 и 22.8 при 300°C, 93.0 и 65.1 при 320°C, 206.1 и 133.9 при 340°C, соответственно. Близкие значения наблюдаемой энергии активации реакции ГДС ДБТ на двух образцах катализатора (129.5 и 130.0 кДж/моль) указывают на схожий механизм реакции. Полученные величины энергии активации согласуются с литературными данными (118.6 кДж/моль) [29] и указывают на то, что исследования каталитической активности проводились в кинетической области.

Селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД) представлены в табл. 4.

В реакции гидрирования нафталина катализатор на основе галлуазита также проявляет большую активность, что выражается в больших значениях константы скорости реакции. Снижение значения наблюдаемой энергии активации реакции гидрирования нафталина для катализатора CoMoS/ГНТ (81.5 против 98.6 кДж/моль) может быть связано с тем, что в реакции гидрирования активны краевые центры активной фазы, число которых увеличивается вследствие ослабления взаимодействия активная фаза–носитель, из-за присутствия в ГНТ обогащенных оксидом кремния участков поверхности для которых взаимодействие с сульфидными ча-

стицами слабее, что подтверждается данными ТПВ сульфидной форм катализатора.

Катализатор на основе ГНТ характеризуется большими значениями селективности (0.31 и 0.21, для CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃, соответственно), т.е. на этом катализаторе, в большей степени процесс гидрообессеривания протекает по маршруту предварительного гидрирования ароматического кольца дибензотиофена с образованием тетрагидродибензотиофена и циклогексилбензола. Увеличение отношения $SeI_{\text{Гид/ГДС}}$ указывает на изменение свойств активной фазы (конкретно количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) образца на основе ГНТ.

На основании результатов исследований методами термопрограммируемого восстановления в оксидной и сульфидных формах и КР-спектроскопии, а также каталитических испытаний установлено, что различие в структуре и составе носителя приводит к изменению свойств как оксидных прекурсоров, так и сульфидной активной фазы катализатора, что приводит к ослаблению взаимодействия активная фаза–носитель, о чем свидетельствуют данные физико-химических методов анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пропитки по влагоемкости растворами ванадийсодержащих гетерополиоксидов со структурой Кеггина были синтезированы сульфидные CoMo-катализаторы на основе γ -оксида алюминия и галлуазитных нанотрубок (ГНТ). Установлено, что катализатор на основе ГНТ обладает большей активностью в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина, по сравнению с катализатором на традиционном алюмооксидном носителе. Константа скорости реакции гидродесульфуризации при 340°C для катализатора на основе ГНТ составила 206.1×10^4 моль г⁻¹ ч⁻¹ против 133.9×10^4 моль г⁻¹ ч⁻¹ для образца на традиционном носителе. Повышенная каталитическая активность катализатора связана с ослаблением взаимодействия активная фаза–носитель при использовании в качестве носителя галлуазитных нанотрубок, что приводит к образованию большего числа многослойных частиц CoMoS-фазы, обладающих высокой активностью в реакциях гидрирования.

Данное исследование показало эффективность использования ГНТ в качестве основы кобальт-молибденового ванадийсодержащего катализатора гидроочистки. Перспективным является исследование активности данного типа катализаторов при переработке реальных дизельных фракций, в том числе вторичного происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10016, <https://rscf.ru/project/19-79-10016/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Виноградов Николай Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

Тимошкина Виктория Владимировна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1373-2476>

Цилимбаева Елизавета Андреевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7110-8393>

Засыпалов Глеб Олегович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Пимерзин Алексей Андреевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

Глотов Александр Павлович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de León J.N.D., Kumar C.R., Antúñez-García J., Fuentes-Moyado S. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>.
2. Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21261–21274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04049>.
3. Garcia E.D., Chen J., Oliviero E., Oliviero L., Maugé F. New insight into the support effect on HDS catalysts: evidence for the role of Mo-support interaction on the MoS₂ slab morphology // *Appl. Catal. B: Environmental*.

2020. V. 260. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117975>
4. North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalme A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I. V. Efficient hydrosulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 508. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.001>.
5. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced hydrosulfurization catalysts: A review of design and synthesis: review-article // *Energy and Fuels*. Am. Chem. Soc. 2019. V. 33. № 4. P.2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>.
6. Lizama L., Klimova T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2008. V. 82. № 3–4. P. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.018>. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.018
7. Oliviero L., Maugé F., Afanasiev P., Pedraza-Parra C., Geantet C. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 3–16. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.008>
8. Berhault G. Metal sulfides: novel synthesis methods and recent developments // *New materials for catalytic applications*. Elsevier B.V. 2016. P. 313–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00010-X>
9. Nikulshina M., Kokliukhin A., Mozhaev A., Nikulshin P. CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid at extremely high metal loading // *Catal. Commun.* 2019. V. 127. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.05.003>
10. Park D.R., Kim H., Jung J.C., Lee S.H., Song I.K. Reduction potentials of H_{3+x}P₂Mo_{12-x}V_xO₄₀ and H_{6+x}P₂Mo_{18-x}V_xO₆₂ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 2. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.06.025>
11. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E. New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2010. V. 98 № 1–2. P. 39–48. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.024.
12. Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S. VN₂Mo sulfide supported on Al₂O₃: preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* 2013. Vol. 114. P. 21–25. [https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.\[1\]013](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.[1]013).
13. Sadovniko A.A., Arapova O.V., Russo V., Maximov A.L., Murzin D.Y., Naranov E.R. Synergy of acidity and morphology of micro-/mesoporous materials in the solid-acid alkylation of toluene with 1-decene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022. Vol. 61. № 5. P. 1994–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c0416914>
14. Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л. Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита*. 2019. Т. 2. № 2. С. 1–14 [Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>].
15. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Y.A., Gogin L.L. Mo-V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 22. P. 3618–3631. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500359>
16. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Садовников А.А., Судьин В.В., Смирнова Е.М., Демикхова Н.Р., Григорьев Ю.В., Максимов А.Л., Наранов Е.Р. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 686–692 <https://doi.org/10.31857/S0028242120050184> [Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A., Sadovnikov A.A., Sudin V.V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Grigor'ev Yu.V., Maksimov A.L., Naranov E.R. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
17. Наранов Е.Р., Голубев О.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Егзарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроочистка среднестиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты // *Нефтехимия*. 2020. Т. 57. № 6. С. 773–777. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060296> [Naranov E.R., Golubev O.V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystalline porous aluminosilicates // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 1151–1155. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060226>].
18. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
19. Glotov A., Leshakov N., Stavitskaya A., Artemova M., Gushchin P., Ivanov V., Vinokurov V., Lvov Y. Templated

- self-assembly of ordered mesoporous silica on clay nanotubes // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 38. P. 5507–5510. <https://doi.org/10.1039/C9CC01935A>
20. Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Y. Architectural design of core-shell nanotube systems based on aluminosilicate clay // *Nanoscale Advances*. 2022. V. 4. № 13. P. 2823–2835. <https://doi.org/10.1039/D2NA00163B>
21. Pimerzin A.I., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M., Glotov A.P. Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrosulfurization // *Catalysis Today*. 2022. V. 397. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.019>
22. Тимошкина В.В., Юдинцев С.В., Френкель Е.Д., Пимерзин Ал.А. Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромотированных Mo–V-катализаторах // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 5. С. 691–700. <https://doi.org/10.31857/S0028242122050082> [Timoshkina V.V., Yudinsev S.V., Frenkel E.D., Pimerzin A.A. V-Containing heteropoly acids with keggin structure as precursors of sulfide catalysts: regularities of the conversion of dibenzothiophene and naphthalene on nonpromoted Mo–V catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 7. P. 779–787. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050085>]
23. Тимошкина В.В., Виноградов Н.А., Пимерзин А.А., Вутолкина А.В., Глотов А.П. V-содержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных CoPMoV-катализаторов гидропревращения дибензотиофена и нафталина // *Наногетерогенный катализ*. 2022. Т. 7. № 1. С. 1–7. <https://doi.org/10.56304/S2414215822010129> [Timoshkina V.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vutolkina A.V., Glotov A.P. Vanadium-containing heteropoly acids of keggin structure as precursors of copmov sulfide catalysts for hydroconversion of dibenzothiophene and naphthalene // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 11. P. 1343–1349. <https://doi.org/10.1134/s0965544122110044>]
24. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117i>
25. Fang B., Qi Z., Liu F., Zhang C., Li C., Ni J., Lin B., Jiang L. Activity enhancement of ceria-supported Co-Mo bimetallic catalysts by tuning reducibility and metal enrichment // *J. of Catalysis*. 2022. V. 406. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.015>
26. Van Veen J.A.R., Hendriks P.A.J.M., Andrea R.R., Romers E.J.G.M., Wilson A.E. Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems // *J. of Physic. Chemistry*. 1990. V. 94. № 13. P. 5282–5285. <https://doi.org/10.1021/j100376a022>
27. Bajuk-Bogdanović D., Uskoković-Marković S., Hercigonja R., Popa A., Holclajtner-Antunović I. Study of the decomposition pathway of 12-molybdophosphoric acid in aqueous solutions by micro Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. V. 153. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.029>
28. Scheffer B., Dekker N.J.J., Mangnus P.J., Moulijn J.A. A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrosulfurization catalysts // *J. of Catalysis*. 1990. V. 121. № 1. P. 31–46. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90214-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90214-5)
29. Wang B., Chen Z., Jiang T., Yu J., Yang H., Duan A., Xu C. Comparison of the intraparticle diffusion of DBT and 4,6-DMDBT in HDS over different mesostructured silica-based catalysts // *Fuel*. 2022. V. 324. P. 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124516>