

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С УЛЬТРАНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ: СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СПОСОБЫ СИНТЕЗА

HYDROTREATING CATALYSTS FOR ULTRA LOW SULFUR DIESEL PRODUCTION: COMPOSITION, STRUCTURE AND SYNTHESIS APPROACHES

П.А. Никульшин, А.В. Можаев,
А.А. Пимерзин, А.А. Пимерзин

ФГБОУ ВПО Самарский
государственный технический
университет

P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev,
A.A. Pimerzin, A.A. Pimerzin
FSBEI Samara state technical university

Представлены результаты исследований и разработок новых катализаторов гидроочистки для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы. Обсуждаются сведения о составе и строении сульфидных катализаторов гидроочистки, развитии представлений о природе каталитического действия, а также современные способы создания катализаторов на основе направленного синтеза высокоактивной Co(Ni)MoS фазы II типа. Развиваемые подходы к синтезу CoMo/Al₂O₃ каталитических систем позволили получить катализатор, сопоставимый по своим каталитическим свойствам в процессе гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций с современными импортными аналогами.

Results of researches and developments of new hydrotreating catalysts for ultra low sulfur diesel (ULSD) were shown in the work. Data about composition and structures of sulfidic hydrotreating catalysts, progress in understanding of the origin of catalytic action and modern approaches of catalysts design on the basis of precise synthesis of highly active Co(Ni)MoS phase type II were discussed. Developed approaches to CoMo/Al₂O₃ catalytic systems synthesis have been allowed to obtain the catalyst, which comparable with modern import ones on its catalytic properties in hydrotreating of straight-run diesel and mixture with light cycle gas oil and light cooker gas oil.

Ключевые слова: дизельное топливо, ультранизкое содержание серы, гидроочистка, катализатор, состав, способ синтеза, активность, активный компонент.

Keywords: diesel, ULSD, hydrotreating, catalyst, composition, synthesis approach, activity, active phase.

1. Роль катализаторов гидроочистки в получении экологически чистых дизельных топлив

В последние десятилетия в нефтеперерабатывающей промышленности возникла существенная проблема снижения содержания серы в получаемых фракциях и товарных нефтепродуктах [1-3]. Во всех развитых и развивающихся странах мира уже приняты или принимаются законодательные акты, направленные на ужесточение требований к экологическим характеристикам моторных топлив и масел (таблица 1) [1,2]. В 2008 г. в России был принят технический регламент, существенно изменяющий показатели качества выпускаемых нефтепродуктов [4]. Так, содержание серы в товарных дизельных топливах (ДТ) в ближайшие годы должно быть снижено в десятки и сотни раз и к 2015 г. составить не более 10 ppm.

Ситуацию усугубляют закономерное снижение качества перерабатываемых нефтей и необходимость вовлечения дистиллятов вторичных процессов в гидропереработку [1,2, 5-7].

В общем случае, увеличение глубины процессов гидроочистки достигается за счет изменения технологических параметров процесса (повышение температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ), содержания водо-

рода в циркулирующем водородсодержащем газе (ЦВСГ) и снижением объемной скорости подачи сырья (ОСПС)) и/или применением более активных катализаторов. Первый способ улучшения качества получаемых компонентов дизельных топлив является экономически наиболее затратным и, поэтому, зачастую неприемлемым.

Таблица 1. Требования к содержанию серы в дизельных топливах, принятых в различных странах

Страна	Содержание серы в дизельном топливе, ppm	
Швеция, класс 1	1	
США (Калифорния) с 2006 г.	15	
Всемирная топливная Хартия, категории	2	300
	3	30
	4	101
EN 590	с 2000 г.	350
	с 2005 г.	502
	с 2008 г.	101
Австралия	с 2002 г.	500
	с 2009 г.	10
Япония	с 2005 г.	50
	с 2007 г.	10
Бразилия	с 2008 г.	500
	с 2009 г.	50
Китай	с 2000 г.	2000
	с 2005 г.	500
	с 2012 г.	50

Индия	с 2005 г.	350
	с 2010 г.	50
Мексика	с 2005 г.	500
	с 2009 г.	15
Россия, ДЗЭЧ (ТУ 38.1011348-90)		500
Россия, Постановление Правительства РФ № 118 от 27.02.2008 г., с изменениями от 07.09.2011 г.	до 31.12.2012 г.	500
	до 31.12.2014 г.	350
	до 31.12.2015 г.	50
	с 01.01.2016 г.	10

¹ – Евро-5;

² – Евро-4.

Так, ОСПС зависит от производительности установки и объема реактора. Поскольку производительность установки определяется мощностью НПЗ, то для снижения ОСПС (и тем самым увеличения времени контакта сырья с катализатором) необходима реконструкция реакторного блока установки, нацеленная на увеличение объема загруженного катализатора. Давление процесса, содержание водорода в ЦВСГ и кратность циркуляции ВСГ/сырье являются параметрами, зависящими от наличия в составе НПЗ отдельных установок риформинга, получения водорода и его концентрирования. Плановый подъем температуры сырья на входе в реактор используется для компенсации неизбежного падения активности катализатора в ходе эксплуатации и, как правило, скорость подъема температуры составляет 0,5 – 1,0 °С/месяц. В начальной стадии эксплуатации катализатора температура не должна превышать 320 – 330 °С. Однако, как было показано в [8], при такой температуре на большинстве отечественных катализаторах не достигается содержания серы в гидрогенезате 350 ppm. В связи с чем приходится повышать начальную температуру процесса гидроочистки, сокращая тем самым срок службы катализатора.

Применение новых высокоактивных катализаторов гидроочистки не требует существенных изменений технологических параметров процесса и потому является наиболее эффективным решением проблемы [2, 3, 7, 9]. Сегодня доля ДТ, отвечающих требованиям Евро-5 (содержание серы не более 10 ppm), не превышает 10 % от общего выпуска ДТ, однако согласно прогнозам, к 2017 г. доля ДТ с ультранизким содержанием серы должна составить около 80 %. На российских НПЗ практически все ДТ, содержащие не более 10 ppm серы, производятся с использованием импортных катализаторов гидроочистки последнего поколения.

Современные отечественные катализаторы гидроочистки уступают зарубежным, и поэтому не позволяют производить экологически чистое ДТ на отечественных установках даже при ужесточении

технологического режима. Уже сейчас более 80 % катализаторов нефтепереработки и нефтехимии поставляется в Россию иностранными фирмами. Дальнейший рост объемов выпускаемой продукции нефтепереработки и нефтехимии, а также повышение доли качественной продукции требует разработки и применения современных отечественных катализаторов. Таким образом, разработка новых способов приготовления конкурентоспособных отечественных катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций является чрезвычайно актуальной.

2. Катализаторы гидроочистки: состав и строение активного компонента

Катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки основаны на универсальной композиции – Co(Ni)Mo(W)S на носителе, в качестве которого до настоящего времени применяют почти исключительно γ -Al₂O₃. Эта система обладает значительной гибкостью и способна в широких пределах менять свою активность и селективность при изменении способа синтеза, введении различных модифицирующих добавок, изменении условий сульфидирования, применении различных носителей и т.д. Гибкость и универсальность этой системы позволила создать сотни марок промышленных катализаторов гидроочистки.

Химия сульфидных катализаторов чрезвычайно сложна, и, несмотря на наличие мощных физико-химических методов исследования, до сих пор остаются вопросы, требующие своего разрешения [9]. В литературе приводится сравнение различных моделей активных компонентов сульфидных катализаторов и обсуждается их согласование с наблюдаемыми экспериментальными фактами. Результаты систематизаций приводятся в обзорах и монографиях [9-13].

Несмотря на то, что Ni(Co)-Mo(S)/Al₂O₃ катализаторы хорошо известны еще с середины 30-ых годов прошлого века, когда они были применены в Германии в процессе ожижения угля Бергиуса, разработки и исследования катализаторов все еще продолжаются.

Реализация каталитического потенциала Ni(Co)-Mo(S)/Al₂O₃ системы происходила эволюционно (рисунок 1): от эры «проб и ошибок» до исследований химического строения и превращений на атомном уровне. В 1950-1960-е гг. происходило накопление экспериментальных данных об общих закономерностях протекания реакций гидрообессеривания на сульфидных катализаторах, а также поиск новых катализаторов. Работы в этом направлении стимулировались опережающими темпами развития нефтепереработки, а также экономической привлекательностью использования более эффективных катализаторов: даже незначительное увели-

чение каталитической активности или стабильности приводило к высоким прибылям, учитывая большие объемы переработки сырья и низкую долю стоимости катализаторов в себестоимости конечной продукции. Наилучшие каталитические свойства демонстрировали Ni(Co)-Mo(W) композиции. В это время стали появляться первые модели строения активного компонента катализаторов.

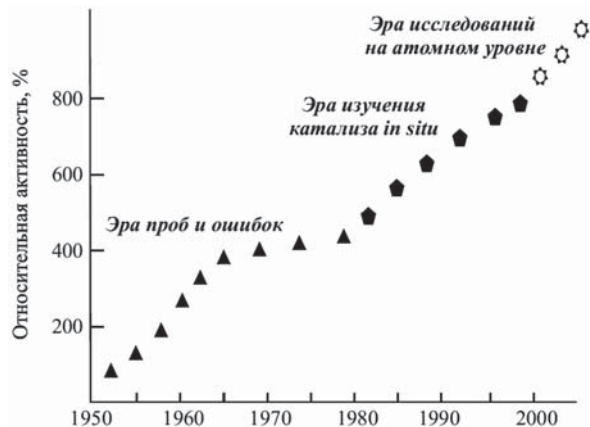


Рисунок 1. Этапы развития сульфидного катализа за 50 лет

Изучения структуры активных центров на молекулярном уровне стали возможным благодаря развитию новых физических методов (Мёссбауровской спектроскопии, EXAFS) в 1970-1980-х гг. В это время было выдвинуто множество моделей активных центров сульфидных катализаторов и интенсивно стали появляться исследования катализаторов in situ.

Возникшие в конце прошлого века тенденции (жесткие экологические требования, с одной стороны, и ухудшение качества нефтей с одновременным углублением их переработки, с другой стороны) явились стимулом к созданию новых промышлен-

ных катализаторов гидроочистки. Исследования активных центров катализаторов на атомной уровне, раскрытие механизмов химических превращений гетероатомных соединений нефтяных фракций, а также развитие направленных способов синтеза сульфидного активного компонента позволили разработать катализаторы гидроочистки нового поколения.

В настоящее время надежно установлено, что активным компонентом Ni(Co)-Mo(S)/Al₂O₃ катализаторов являются небольшие кристаллиты MoS₂, связанные сульфидными мостиками с атомами промотора Co(Ni) (рисунок 2).

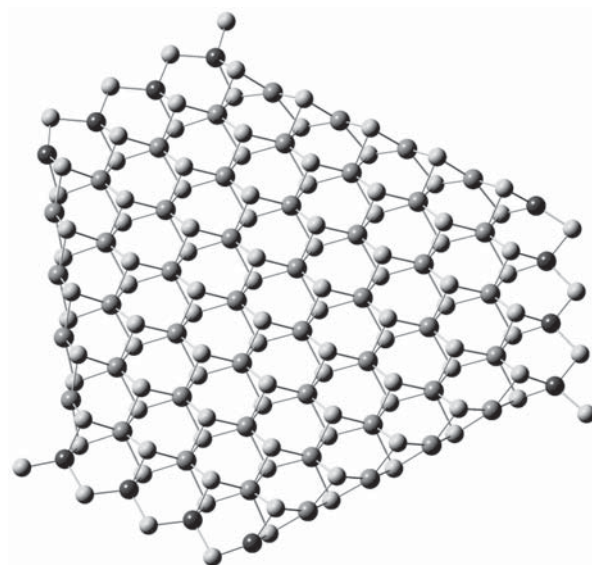


Рисунок 2. Активный компонент катализаторов гидроочистки — «CoMoS фаза»

Желтые шары — атомы серы, бирюзовые шары — атомы молибдена, синие шары — атомы кобальта

Еще в середине 80-х годов прошлого столетия Topsøe с сотрудниками при исследовании Co-Mo(S)/

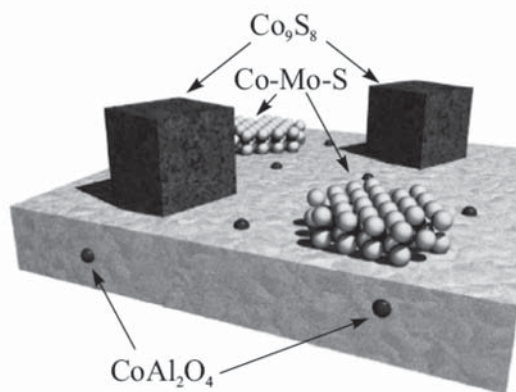
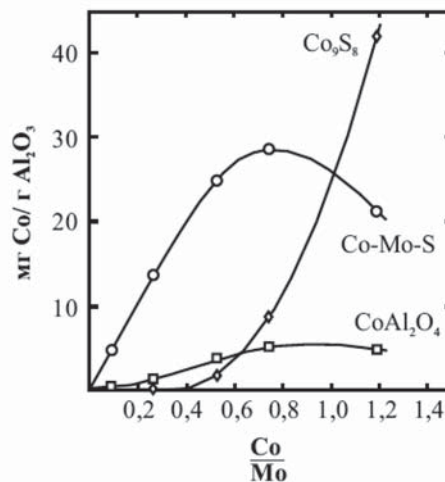


Рисунок 3. Состав отдельных фаз Co соединений на поверхности носителя (слева) и распределение соединений кобальта в зависимости от соотношения Co/Mo (справа). Адаптировано из [10, 16]



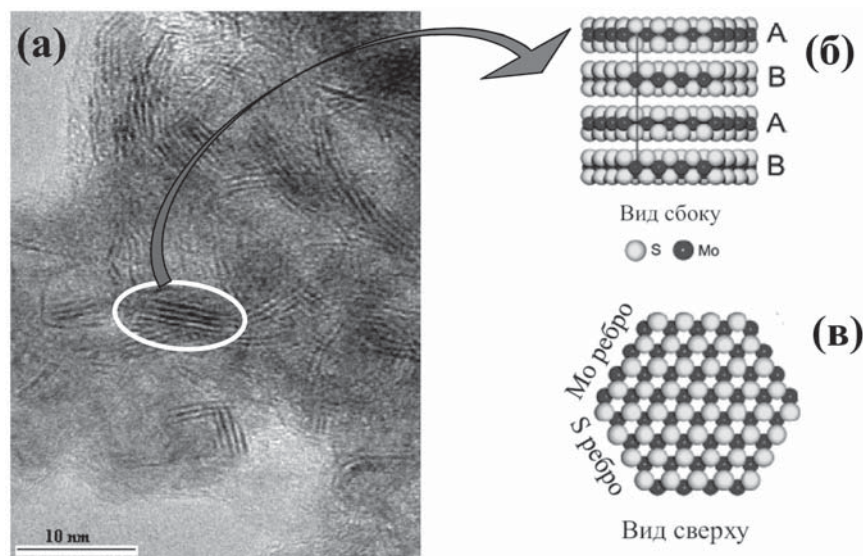


Рисунок 4. ПЭМ-снимок MoS_2 кристаллитов на поверхности Al_2O_3 (а) и кристаллит MoS_2 в виде шаровой модели: (б) – упаковка из 4 плит, вид сбоку; (в) – вид плиты сверху. Адаптировано из [18,19].

Al_2O_3 катализаторов различного состава с помощью Мёссбауэровской спектроскопии установили, что помимо отдельных, ранее известных фаз кобальта – CoAl_2O_4 и Co_9S_8 – в Мёссбауэровском спектре наблюдаются новые реплики, которые авторы отнесли к CoMoS фазе [14, 15]. Ими было установлено, что каталитическая активность катализаторов гидроочистки связана именно с концентрацией этой фазы, а ее точное строение было подтверждено методом EXAFS. Было установлено, что обнаруженное ранее оптимальное мольное соотношение $\text{Co}^\circ/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.3$ объясняется тем, что в этом случае все краевые позиции кристаллита MoS_2 покрыты Co или Ni .

Константа скорости реакции гидродесульфурзации тиофена прямо пропорциональна содержанию катионов промотора в фазе CoMoS [15]. Однако не весь введенный в катализатор промотор находится в составе CoMoS фазы: часть атомов Co может мигрировать в неактивные шпинели и/или образовывать отдельные кристаллиты малоактивных сульфидов (рисунок 3). Кроме того, было показано, что при высокотемпературном сульфидировании (400°C и выше) образуется другая, более активная CoMoS фаза II типа.

Harris и Chianelli [17], исходя из представлений об определяющей роли ковалентных связей металл-серы в каталитической активности, дали объяснение различий свойств CoMoS фазы I и II типа. В CoMoS фазе I типа наблюдается существенное взаимодействие с подложкой. Это взаимодействие уменьшается в CoMoS фазе II типа, и характер связей металл-серы становится более ковалентным, приводя к увеличению активности катализатора в реакции ГДС. Многочисленными работами было показано [10], что CoMoS фаза II типа формируется в виде многослойных плит MoS_2 (рисунок 4).

Количество слоев в кристаллитах $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$, нанесенных на носитель, меняется от одного до шести, и большая их часть обладает длиной от 3,3 до 4,6 нм [20, 21].

3. Современные способы синтеза катализаторов гидроочистки

Современные катализаторы гидроочистки, способные обеспечить получение дизельных топлив с ультранизким содержанием серы, содержат на поверхности кристаллиты $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы II типа. Концентрация и морфология этого активного компонента при прочих равных условиях определяют каталитические свойства. Поэтому современные способы синтеза катализаторов должны обеспечить максимальное содержание именно $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы II типа.

Основными этапами приготовления катализаторов гидроочистки являются следующие: приготовление алюмооксидного носителя и биметаллического пропиточного раствора, пропитка носителя, сушка, прокаливание и сульфидирование. Совершенствование нанесенных сульфидных катализаторов связано с каждой из стадий приготовления, однако, следует выделить наиболее эффективные способы повышения каталитической активности катализаторов (рисунок 5).

Основными «рычагами» увеличения эффективности сульфидных катализаторов (активности, селективности и стабильности) являются улучшение носителей катализаторов и предшественников активной фазы.

Носитель современных катализаторов гидроочистки должен представлять собой прочный высокоочищенный оксид алюминия с оптимальными кислотно-основными свойствами, имеющий пористую структуру, обеспечивающую максимальное



Рисунок 5. Способы улучшения эффективности катализаторов гидроочистки

содержание активной фазы в «рабочих» порах и высокую скорость диффузии молекул сырья и продуктов реакций.

Предшественники активной фазы должны обеспечивать в процессе приготовления катализатора селективное образование Co(Ni)MoS фазы II типа с минимальным содержанием низкоактивных в катализе частиц металлов (рисунк 3). Препараторами, отвечающими этим требованиям, являются изо- и гетерополиосоединения (ГПС), металлоорганические комплексы разного состава и строения [9, 22, 23, 24]. Улучшение каталитической активности достигается также благодаря формированию более сложных сульфидов переходных металлов [22, 25], а также использованием модификаторов, способных выполнять самостоятельную роль в каталитических превращениях, например, активации и спилловере водорода [23, 26, 27].

5. Новые катализаторы гидроочистки для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы

Разработка новых катализаторов гидроочистки основывалась на принципах, сформулированных во 2 разделе.

Прежде всего, наши усилия были направлены на оптимизацию состава и строения молекулярных предшественников активной фазы катализаторов – ГПС. Необходимо было понять причину высокой активности катализаторов, синтезированных с использованием ГПС, а также выявить потенциал этого «рычага» управления каталитической активностью.

Исследования Ni(Co)XMo/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных на основе ГПС структуры Андерсона типа [X(OH)₆Mo₆O₁₈]_n- (XMo₆ГПС), где

Таблица 2. Каталитические свойства катализаторов в реакции гидрообессеривания дибензотиафена

Обозначение катализатора	Конверсия ДБТ, %	Константа скорости [моль/(ч·г)], 10 ⁵			Селективность S _{HYD/DS}
		k _{HDS}	k _{DS}	k _{HYD}	
NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	8,0	8,9	6,1	2,8	0,46
MnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	7,5	8,3	5,5	2,8	0,52
ZnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	6,5	7,2	4,7	2,5	0,54
CoMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	10,7	12,0	8,3	3,7	0,41
Co ₂ Mo ₁₀ ГПС/Al ₂ O ₃	13,6	15,6	10,9	4,7	0,43
Ni ₂ -NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	16,4	19,1	13,6	5,5	0,43
Ni ₃ -MnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	17,2	20,1	14,2	6,0	0,45
Ni ₃ -ZnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	15,1	17,5	12,1	5,3	0,48
Ni ₂ -CoMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	19,5	23,1	17,0	6,1	0,39
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ ГПС/Al ₂ O ₃	27,2	33,9	25,1	8,8	0,38
Co ₂ -NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	23,0	27,9	22,4	5,5	0,24
Co ₂ -MnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	19,5	23,1	18,3	4,8	0,26
Co ₃ -ZnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	17,7	20,8	16,3	4,5	0,27
Co ₂ -CoMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	26,0	32,1	26,5	5,7	0,21
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ ГПС/Al ₂ O ₃	34,4	45,0	36,1	8,8	0,24

X = Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), Cr (III), In (III), Ga (III) и Кеггина [28-30], позволили установить решающее влияние гетероатома X на каталитическую активность (таблица 2).

Использование $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^-$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПС) является более предпочтительным для получения высокоактивных катализаторов гидроочистки [31, 32].

Высокая активность каталитических систем, сформированных на основе ГПС, обеспечивается образованием наноструктурированной мультислойной «CoMoS» фазы II типа (рисунок 6).

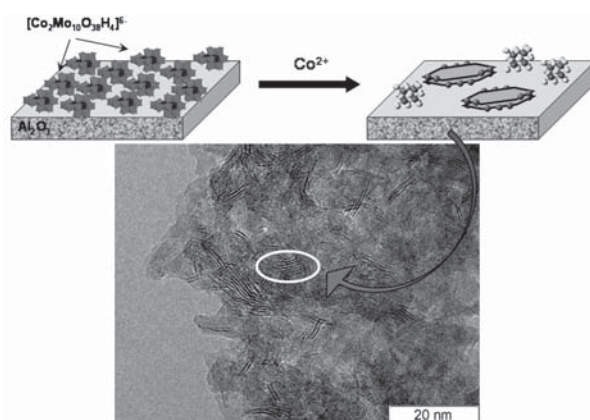


Рисунок 6. Схема образования CoMoS фазы II типа и ПЭМ-снимок $\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПС/Al}_2\text{O}_3$ катализатора [32]

Разработка способов регулирования дисперсности активной фазы катализаторов (линейных размеров и числа упаковок наноразмерных кластеров CoMoS) позволило установить новый подход к синтезу катализаторов – совместное использование ГПС и органических комплексов (рисунок 7).

Катализаторы, полученные на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПС и лимонной кислоты, показывали высокую каталитическую активность благодаря мультислойной упаковке нанокристаллитов активной фазы и высокому содержанию активных центров.

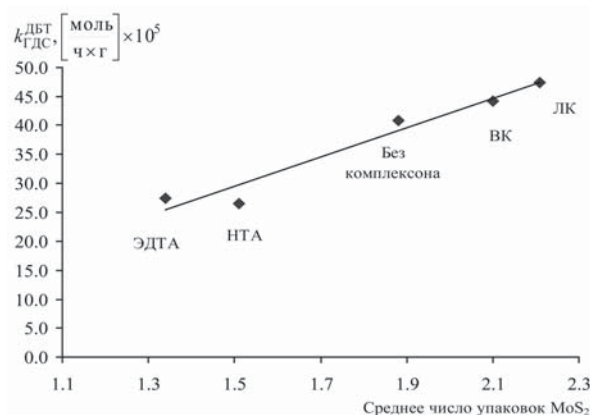


Рисунок 7. Зависимость константы гидрообессеривания ДБТ от среднего числа упаковок (Co)MoS₂ в катализаторах типа Co[Chel]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, где Chel – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), нитрилотриуксусная кислота (НТА), винная кислота (ВК), лимонная кислота (ЛК)

Оптимизация текстурных и кислотно-основных характеристик носителей, а также способов синтеза катализаторов на основе разработанных подходов позволило получить высокоэффективные образцы катализаторов глубокой гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций (таблица 3).

Условия получения стабильного гидрогенизата (компонента товарного дизельного топлива) с содержанием серы менее 50 ppm из прямогонной дизельной фракции (ПДФ): температура 330 °С, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 2,0 ч⁻¹, давление 4,0 МПа, соотношение водородсодержащий газа (ВСГ)/сырье 500 нл/л. Стабильный гидрогенизат с содержанием серы менее 10 ppm получали при температуре 340 °С и ОСПС 1,7 ч⁻¹.

Гидроочистка смесевых сырьев, содержащего легкие газойли вторичных процессов (каталитического крекинга и замедленного коксования), значительно затруднена, в силу большего содержания полициклических ароматических углеводородов

Таблица 3. Каталитические свойства лабораторного образца катализатора HTRU-120

Характеристика сырья					Условия процесса гидроочистки				Содержание S в стабильном гидрогенизате, ppm
Тип сырья	Т конца кипения, °С	Содержание			Т, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Р, МПа	ВСГ/сырье, нл/л	
		S, мас. %	ПАУ, мас. %	N, ppm					
ПДФ ¹	365	0,9275	6,5	149	330	2,0	4,0	500	50
					340	2,0	4,0	500	22
					340	1,7	4,0	500	8
ПДФ (90 %) ЛГКК ² (10 %)	365	1,0100	6,9	155	340	2,0	4,0	500	47
					350	1,7	4,0	500	20
					350	1,5	4,0	500	10
ПДФ (80 %) ЛГКК ² (10 %) ЛГЗК ³ (10 %)	367	1,1170	7,7	171	350	1,7	4,0	500	50
					355	1,7	4,0	500	24
					355	1,5	4,0	500	10

¹ – ПДФ – прямогонная дизельная фракция, ² – ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга, ³ – ЛГЗК – легкий газойль замедленного коксования

(ПАУ) и олефинов, являющихся предшественниками кокса на поверхности катализатора, а также азотсодержащих соединений – ингибиторов реакций гидрирования и менее реакционноспособных сероорганических соединений. Остаточное содержание серы в стабильном гидрогенизате на уровне не более 50 ppm при гидроочистке смесового сырья, содержащего 10 % легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), достигалось при температуре 340 °С и ОСПС 2,0 ч⁻¹; при гидроочистке смесового сырья, содержащего 10 % ЛГКК и 10 % легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК), температура процесса должна быть не менее 350 °С и ОСПС не более 1.7 ч⁻¹.

Каталитическая активность полученных образцов сопоставима с активностью современных импортных промышленных катализаторов гидроочистки, предназначенных для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (проект №16.513.11.3027).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1-68.
2. F. Parlevliet, S. Eijssbouts. Research on sulfidic catalysts: Match between academia and industry // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 254 – 264.
3. Дуплякин В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. № 4 (51). С. 11 – 22.
4. Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г., № 118, г. Москва. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» // Российская газета. 2008. 5 марта. № 47 (4604). С. 24.
5. Ch. Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 211 – 263.
6. I.V. Babich, J.A. Moulijn. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // Fuel. 2003. V. 82. p. 607 – 631.
7. Нефедов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 20 – 21.
8. Используемые на российских нефтеперерабатывающих заводах современные катализаторы глубокой гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива по стандартам Евро-3 и Евро-4 / Климов О.В. и др // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 6 – 13.
9. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2008. с. 206.
10. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology, (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds) Catalysis // Science and Technology V. 11. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996, P. 310.
11. P. Afanasiev, I. Bezverkhyy. Ternary transition metals sulfides in hydrotreating catalysis // Appl. Catal. A 2007. №322. P. 129–141.
12. Y.W. Li, B. Delmon. Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS // J. Mol. Catal. A. 1997. V. 127. P. 163-190.
13. R.R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle // Appl. Catal. A. 2002. V. 227. P. 83–96.
14. Topsøe H., Candia R., Topsøe N.-Y., Clausen B.S. On the state of Co-Mo-S model // Bull. Soc. Chim. Belg. 1984. V. 93. P. 783 – 805.
15. Topsøe H., Clausen B.S. Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 395 – 420.
16. Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A. 2007. V. 322. P. 3-8.
17. Harris S., Chianelli R.R. Catalysis by Transition-Metal Sulfides - A Theoretical and Experimental-Study of the Relation Between the Synergic Systems and the Binary Transition-Metal Sulfides // J. Catal. 1986. V. 98 (1). P. 17 – 31.
18. J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher. Cluster-Support Interactions and Morphology of MoS₂ Nanoclusters in a Graphite-Supported Hydrotreating Model Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 13950-13958.
19. B. Yoosuk, J. Hyung Kim, Ch. Song, Ch. Ngamcharussrivichai, P. Prasassarakich. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 14 – 23.
20. S. Eijssbouts, J.J.L. Heinerman, H. J. W. Elzerman. MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts. 1. Semiquantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results – correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion // Appl. Catal. A. 1993. V. 105. P. 53 – 68.
21. S. Eijssbouts, J. J. L. Heinerman, H. J. W. Elzerman. MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts. 2. Evolution of the active phase during the catalyst life cycle – deactivation model // Appl. Catal. A. 1993. V. 105. P. 69 – 82.
22. Никольшин П.А. Новые катализаторы гидроочистки нефтяных фракций: роль гетерополисульфидов, комплексообразователей и углеродного покрытия в формировании высокоактивной наноструктурированной активной фазы // Lambert Academic Publishing, 2011. 165 с.
23. M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Mauge, G. Perot. New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts // Catal. Today. 2001. V. 66. P. 15 – 22.
24. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 4. С. 41 – 52.
25. T.C. Ho. Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 206.
26. M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix and G. Pero. Hydrogen activation by transition metal sulfides // Catal. Rev. 2002. V. 44. P. 651 – 735. M. Villarreal,



A. Mendez, G. Aguila, N. Escalona, P. Baeza, F. Gil-Llambias. Synergism in alumina-supported noble metals and molybdenum stacked-bed catalysts via spillover hydrogen in gas-oil hydrodesulphurization // Catal. Today. 2010. V. 156. P. 65–68.

27. P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, A.Yu. Stakheev, I.S. Mashkovsky, V.M. Kogan. Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of $\text{XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_3\text{-XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // Appl. Catal. A. 2011. V. 393. P. 146 – 152.

28. P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, A.V. Kucherov, V.M. Kogan. Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 82.

29. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние гетерополисоединений типа Андерсона и Кеггина, как предшественников оксидных фаз катализаторов гидроочистки, на их активность // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 92.

30. Активность $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных на основе $\text{Co}(\text{Ni})$ солей $\text{H}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$, в гидронолизе тиофена и гидроочистке дизельной фракции./ Можяев А.В. и др. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 45-53.

31. Кобальтовые соли декамолибдодикобальтовой гетерополиоксидной $\text{H}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ как предшественники высокоактивной CoMoS фазы II типа катализаторов гидроочистки./ Никульшин П.А. и др. // Кинетика и катализ. 2011. Т.52. №6, С. 884-898.

32. P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev, Al.A. Pimerzin, V.V. Konovalov, A.A. Pimerzin. $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Prepared on the Basis of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -Heteropolyacid and Cobalt Citrate: Effect of Co/Mo Ratio // Fuel. 2011. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.028.

Никульшин П.А., канд.хим.наук, с.н.с. кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», Сам ГТУ
Nikulshin P.A., cand.chem.sci., s.r.a. of chair «Chemical technology of oil and gas», SSTU

Можяев А.В., аспирант кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», Сам ГТУ

Mozhaev A.V., postgraduate student of chair «Chemical technology of oil and gas», SSTU

Пимерзин А.А., студент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», Сам ГТУ

Pimerzin A.A., student of chair «Chemical technology of oil and gas», SSTU

Пимерзин А.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа», Сам ГТУ

Pimerzin A.A., dr.chem.sci., professor; head of chair «Chemical technology of oil and gas», SSTU

e-mail: p.a.nikulshin@gmail.com