

УДК 544.478.1

СУЛЬФИДНЫЕ CoMo-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА: ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

© 2024 г. Н. А. Виноградов^{1,2,*}, В. И. Елизарова², Л. Д. Зацепина¹,
А. В. Вутолкина^{1,3}, А. А. Пимерзин^{1,2}, А. П. Глотов¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

* E-mail: nikkodym@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2024

После доработки 24.02.2024

Принята к публикации 26.04.2024

Синтезированы методом пропитки по влагеомкости CoMo-сульфидные катализаторы CoMoS/ГНТ и CoMoS/ГНТ(deAl) на основе алюмосиликатных галлуазитных (ГНТ) нанотрубок и деалюминированного галлуазита (ГНТ(deAl)) с использованием в качестве связующего псевдобёмита. Материалы и катализаторы на их основе охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, термопрограммируемого восстановления водородом, ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, а также исследованы в процессе гидроочистки дизельной фракции. Установлено, что деалюминирование галлуазита способствует увеличению площади поверхности обогащенных кремнием участков, что приводит к ослаблению взаимодействия между сульфидной фазой и носителем, и как следствие, обеспечивает большее содержание высокоактивных частиц сульфидной фазы. Константа скорости процесса для образца CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ при переработке смесового сырья составила 0.605 ppm S^{-0.4}/г·(л^{-0.4}·ч) против 0.429 ppm S^{-0.4}/г·(л^{-0.4}·ч) для образца на алюмооксидном носителе.

Ключевые слова: гидродесульфуризация; сульфидные катализаторы; гидроочистка; деалюминирование; галлуазит; молибден

DOI: 10.56304/S2414215824010052; EDN: FEFICO

Гидроочистка является одним из основных вторичных процессов современной нефтепереработки, направленных на получение высококачественных моторных топлив. В результате гидроочистки происходит улучшение эксплуатационных и экологических свойств топлива: удаление серо- и азотсодержащих соединений, снижение доли полиароматических соединений [1–4]. Однако необходимость вовлечения все большей доли вторичных фракций является причиной разработки новых высокоактивных катализаторов гидроочистки.

Промышленные катализаторы гидроочистки представляют собой сульфиды Mo, промотированные Co или Ni, нанесенных на оксид алюминия [5]. Активная фаза Co(Ni)Mo-катализаторов представляет собой слоистые наночастицы со струк-

турой MoS₂, геометрические параметры которых напрямую влияют на каталитическую активность, благодаря чему сульфидные катализаторы находят применение во многих процессах, в частности, гидрировании, гидродеоксигенации и гидроизомеризации [6–9]. Несмотря на высокие показатели прочности, высокую удельную площадь поверхности, удельный объем пор и приемлемую стоимость, оксид алюминия обладает существенными недостатками. В частности, неупорядоченная щелевидная система пор приводит к диффузионным ограничениям при переработке среднестиллятных фракций, в том числе вторичного происхождения, в которых присутствуют громоздкие молекулы, например алкилзамещенные дибензотиофены [10]. Вместе с тем, достаточно высокая кислотность, представлен-

ная центрами Льюиса, приводит к быстрому коксообразованию и сильному взаимодействию активной сульфидной фазы и носителя, что выражается в преимущественном образовании менее активных частиц CoMoS-фазы I типа [11].

Увеличить эффективность катализаторов можно путем использования новых прекурсоров активной фазы, в частности вводя гетерополисоединения или органические добавки в пропиточный раствор [12, 13]. Данный подход приводит к увеличению доли высокоактивных многослойных частиц активной фазы II типа.

С другой стороны, модифицирование носителя также может привести к повышению эффективности катализатора. Показано, что для повышения брэнстедовской кислотности и ослабления взаимодействия активной фазы с носителем эффективна модификация носителей Si, B, P, La и т. д. [14, 15]. Кислотные центры Брэнстеда способствуют реакциям трансалкилирования и ускоряют прямой путь реакции гидрогенолиза гетероциклических соединений. Альтернативным подходом может служить использование композитных носителей на основе упорядоченных силикатных материалов таких, как цеолиты, KIT-6, SBA-15, MCM-41 и т. д. Высокая удельная площадь поверхности, низкая кислотность и упорядоченная система пор делает данный тип материалов перспективной альтернативой традиционным носителям [16–18]. Однако, высокая стоимость и низкая механическая прочность ограничивают область применения данных материалов. Ранее было показано, что использование галлузитных нанотрубок (ГНТ) в качестве компонента носителя катализаторов гидроочистки позволяет улучшить механические свойства упорядоченных мезопористых материалов [19].

Галлузит — природный глинистый минерал группы каолина, состоящего из слоев кремнезема и глинозема. Внешняя поверхность ГНТ представлена кремнеземом и поэтому заряжена отрицательно, тогда как внутренняя полость обогащена оксидом алюминия и имеет положительный заряд [20, 21]. Путем направленного десилилирования или деалюминирования галлузита возможно регулировать текстурные и кислотные свойства материалов на его основе [22–24]. Ранее была показана повышенная активность сульфидных катализаторов на основе галлузита в процессе гидрообессеривания модельного сырья, по сравнению с образцом на оксиде алюминия [25]. Однако каталитическая активность данного материала в процессе гидроочистки реального нефтяного сырья не изучена.

Цель данной работы — синтез и исследование сульфидных катализаторов на основе ГНТ и

деалюминированного ГНТ с целью определения взаимосвязи между физико-химическими свойствами носителя, сульфидной фазы и активностью при переработке прямогонной дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деалюминирование было проведено по методике, описанной ранее [22]. Травление галлузита проводили в несколько этапов: сначала к навеске галлузита приливали 2 М-ный раствор соляной кислоты и полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 250 об./мин в течение 15 ч при температуре 85°C. После этого твердую фазу отделяли от раствора кислоты фильтрованием и многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Затем деалюминированные нанотрубки галлузита прокаливали при 550°C в течение 3 ч в токе воздуха.

Носитель на основе Al₂O₃ представлял собой экструдаты диаметром 2 мм марки Alumac 3 («Alumac», Мексика). Носители на основе ГНТ («Sigma-Aldrich», США) и деалюминированного галлузита (ГНТ(deAl)) были получены экструзией с использованием бёмита марки Pural SB («Sasol») в качестве связующего и 1М-ного раствора азотной кислоты (ООО «Реактив», Россия) в качестве пептизатора. Соотношение ГНТ:бёмит = 70:30 мас. % было выбрано на основании данных предыдущих исследований с целью обеспечения необходимых прочностных характеристик носителя [19]. Экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, а затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч. После сушки и прокаливания был получен экструдированный носитель диаметром около 1 мм и длиной 1.5–2 мм.

Прекурсоры оксидных CoMo-катализаторов получали пропиткой по влагоемкости по методике, описанной ранее [18]. Расчетное содержание оксида молибдена в катализаторе составляет 20 мас. %, оксида кобальта — 5.0 мас. %. В качестве прекурсоров использовали фосфорномолибденовую гетерополикислоту (ч. д. а, Вектон, Россия) и цитрат кобальта. Раствор цитрата кобальта синтезировали из гидрата карбоната кобальта(II) (ч. д. а., 45.6 мас. % Co, Вектон) и раствора лимонной кислоты (ч. д. а., Вектон). Полученные катализаторы сушили при 120°C на воздухе в течение 6 ч.

Количество металлов в синтезированных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX800HS Shimadzu (Япония).

Исследование текстурных характеристик носителей и катализаторов проводили на приборе Quantachrome Autosorb-1 (США). Удельную

площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауера–Эмита–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05–0.3$; общий объем пор и распределение пор по размеру с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды — по десорбционной кривой.

ИК-спектры адсорбированного пиридина на носителях регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония) с разрешением 4 см^{-1} . Перед измерениями образец прессовали в таблетку и активировали в ячейке, присоединенной к вакуумной линии, при температуре 40°C в течение 2 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 30 мин при давлении 2 Торр. После этого пиридин откачивали при 150°C . Количество брэнстедовских и льюисовских кислотных центров определяли по полосе поглощения 1545 и 1450 см^{-1} .

Исследование катализаторов в сульфидной форме методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ) проводили на приборе TPDRO 1100 (Thermo Scientific, США), оснащенный детектором по теплопроводности. Предварительно образец сульфидировали при 400°C в течение 4 ч в токе смеси H_2 и H_2S (10 об. % H_2S). Затем, сульфидированные катализаторы подвергали восстановлению 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 . Для исследования методом ТПД аммиака образцы предварительно обрабатывали при 600°C в течение 2 ч в токе гелия, затем проводили адсорбцию NH_3 при 60°C в 10 об. % NH_3 в гелии. Физически адсорбированный NH_3 отдували потоком гелия. Десорбцию проводили со скоростью нагрева 10°C/мин , сигнал регистрировали до 600°C .

Изображения катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), получали на микроскопе JEOL JEM-2100 (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ . Изображения обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ. Для сульфидных катализаторов исследовали около $10–15$ более репрезентативных микрофотографий и статистически оценивали не менее 500 частиц каждого образца для определения их морфологических характеристик.

Среднюю длину частиц CoMoS рассчитывали по уравнению:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1...t} l_i}{n}, \quad (1)$$

где l_i — длина частицы i , n — общее количество частиц.

Среднее количество слоев в упаковке (\bar{N}) рассчитывали по уравнению:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1...t} n_i N_i}{\sum_{i=1...t} n_i}, \quad (2)$$

где n_i — количество слоев в упаковке N_i .

Дисперсность активной фазы определяли по уравнению:

$$D = \frac{\text{Mo}_e + \text{Mo}_c}{\text{Mo}_T} = \frac{\sum_{i=1...t} 6n_i - 6}{\sum_{i=1...t} 3n_{i2} - 3n_i + 1}, \quad (3)$$

где n_i — количество атомов Mo вдоль одной стороны пластины MoS_2 , определяемое средней длиной частиц \bar{L} (нм), а t — общее количество пластин на микрофотографиях ПЭМ.

Поверхностную атомную концентрацию и химическое состояние элементов сульфидных катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Великобритания) с монохроматическим источником AlK_α ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$, 150 Вт). Перед подгонкой к спектрам применяли вычитание фона Ширли. Разложение спектров основных уровней $\text{Mo } 3d$ и $\text{Co } 2p$ проводили согласно [26, 27]. Относительное количество Co в фазе CoMoS определяли по следующему уравнению:

$$[\text{CoMoS}] = \frac{A_{\text{CoMoS}}}{A_{\text{CoMoS}} + A_{\text{CoS}_x} + A_{\text{Co}^{2+}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где A_x представляет собой максимальную площадь вида x .

Степень промотирования Co в частицах MoS_2 CoMoS -фазы рассчитывали по следующему уравнению:

$$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{частиц}} = \frac{C_{\text{CoMoS}}}{C_{\text{Co}_2}}, \quad (5)$$

где C_{CoMoS} и C_{MoS_2} эффективные концентрации Co и Mo в частицах CoMoS соответственно.

Соотношение Co/Mo на ребрах CoMoS -фазы рассчитывали следующим образом:

$$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{ребро}} = \frac{(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{частиц}}}{D}, \quad (6)$$

где D — дисперсность частиц активной фазы, рассчитанная по данным ПЭМ.

Для каталитических испытаний процесса гидроочистки смесового сырья на основе дизельных фракций использовали стендовый проточный реак-

тор. Образец катализатора объемом 10 см³ с размером частиц 0.25–0.50 мм смешивали с карборундом (0.25–0.50 мм) при соотношении катализатора и SiC 1:1 для минимизации ограничений тепло- и массопереноса. Перед испытаниями катализаторы активировали для превращения оксидных прекурсоров в сульфиды смесью прямогонной дизельной фракции с диметилдисульфидом (1 мас. % серы) при давлении 3.5 МПа при ступенчатой термообработке в течение 10 ч при 240°C и 8 ч при 340°C. Каталитические испытания проводили в диапазоне температур 320–360°C, давлении водорода 4.0 МПа, ОСПС 2.0–3.0 ч⁻¹ и объемном соотношении H₂ к исходному сырью 400 нл/л. Для удаления сероводорода из нестабильных продуктов гидроочистки проводили обработку азотом. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (ПДФ) с содержанием серы 0.252 мас. % и смесевое сырье: 80% ПДФ + 20% легкого газойля каталитического крекинга с содержанием серы 0.315 мас. %. Физико-химические свойства сырья представлены в табл. 1.

Содержание серы определяли на анализаторе Multi EA 500 с УФ-флуоресцентным детектором. Кажущуюся константу скорости гидрообессеривания (ГДС) рассчитывали следующим образом:

$$k_{\text{ГДС}} = \frac{\text{ОСПС}}{n-1} \left[\frac{1}{S^{n-1}} - \frac{1}{S_0^{n-1}} \right], \quad (7)$$

где ОСПС — часовая объемная скорость подачи (ч⁻¹); n — кажущийся порядок реакции; S^{n-1} и S_0^{n-1} — концентрации серы в продукте гидрирования и в исходном сырье соответственно. Кажущийся порядок реакции (n) составил 1.4, что характерно для гидроочистки смесевых дизельных фракций [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов в оксидной форме приведены в табл. 2, а изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам представлены на рис. 1. Изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC, характерной для мезопористых материалов. Оксид алюминия и катализатор на его основе характеризуются петлей гистерезиса типа H1 в области 0.6–0.8 P/P_0 , что указывает на цилиндрический тип пор. Носители и катализаторы на основе ГНТ имеют вид петель гистерезиса типа H3, характерный для материалов со сложной системой пор. Распределение пор по размерам материалов на основе ГНТ является бимодальным с максимумами около 6 и 10–40 нм, относящимся к связующему и полостями галлуазита, соответственно. Деалюминирование галлуазита не приводит к значительному изменению характера распределения пор по размерам, однако удельная площадь поверхности и объем пор значительно возрастает с 130 до 242 м²/г и с 0.290 до 0.370 см³/г соответственно.

Синтезированные катализаторы характеризуются близким содержанием активных металлов. Катализаторы имеют меньший объем пор и удельную площадь поверхности по сравнению с носителями. Также кривые распределения пор по размерам смещены в область меньших значений. Следует отметить, что катализатор на основе немодифицированного галлуазита дополнительно характеризуется петлей гистерезиса типа H4, что указывает на наличие малых щелевидных пор [29].

Кислотные свойства носителей представлены в табл. 3, а кривые ТПД аммиака и ИК-спектры десорбции пиридина на рис. 3 соответственно. Об-

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья

Наименование показателя	ПДФ	ЛГКК	Смесевое
Содержание компонента, об. %	80	20	—
Плотность при 20°C, г/см ³	0.854	0.958	0.869
Содержание азота, ppm	181	547	275
Содержание общей серы, мас. %	0.252	0.315	0.254
Состав ароматических углеводородов			
моноароматические	24.6	20	24.2
диароматические	8.9	57	13.9
полиароматические	10.8	60	15.8
Фракционный состав:			
$T_{\text{нк}}$	173	201	181
50%	300	272	281
$T_{\text{кк}}$	352	342	350

Таблица 2. Характеристика носителей и катализаторов в оксидной форме

Образец	Содержание, мас. %		Текстурные характеристики		
	MoO ₃	CoO	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{макс} *, нм
Al ₂ O ₃	—	—	321	0.620	7.6
ГНТ + Al ₂ O ₃	—	—	130	0.290	5 и 10-40
ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃	—	—	242	0.370	5 и 10-40
CoMo/Al ₂ O ₃	19.5	5.1	258	0.420	7.0
CoMo/ГНТ + Al ₂ O ₃	19.8	5.1	110	0.189	5 и 10-40
CoMo/ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃	19.4	5.2	203	0.325	5 и 10-40

* Максимум на кривой распределения пор по размеру (рис. 1–2).

разец оксида алюминия характеризуется значительно большей кислотностью по сравнению с носителями на основе ГНТ. Также стоит отметить, что в Al₂O₃ кислотность представлена преимущественно сильными центрами, а образцы на основе галлуазита обладают в основном слабыми центрами. Деалюминирование ГНТ приводит к увеличению кислотности, что может быть связано с образованием дефектов в трубчатой структуре и формированием связей Al–O(H)–Si [22]. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина кислотность всех носителей представлена в основном центрами Льюиса. Однако, материал ГНТ(deAl) обладает кислотными центрами Бренстеда, и их отсутствие вероятно связано с низкой чувствительностью метода к слабым центрам в малых концентрациях.

Зависимость свойств координационно-ненасыщенных центров активной фазы от структуры носителя была изучена методом температурно-программируемого восстановления сульфидированных катализаторов. Кривые ТПВ-H₂ сульфидных образцов представлены на рис. 5. Пик в области 100–350°C соответствует восстановлению краевых атомов серы на частицах сульфидной активной фазы и свидетельствует о прочности связи Mo–S [30]. При наибольшей температуре происходит восстановление образца CoMoS/Al₂O₃, а самая низкая температура восстановления зафиксирована для катализатора CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃, 303 и 200°C соответственно. Образец на основе немодифицированного ГНТ занимает промежуточное положение с максимумом при 278°C. Уменьшение температуры максимума восстановления связано с ослаблением

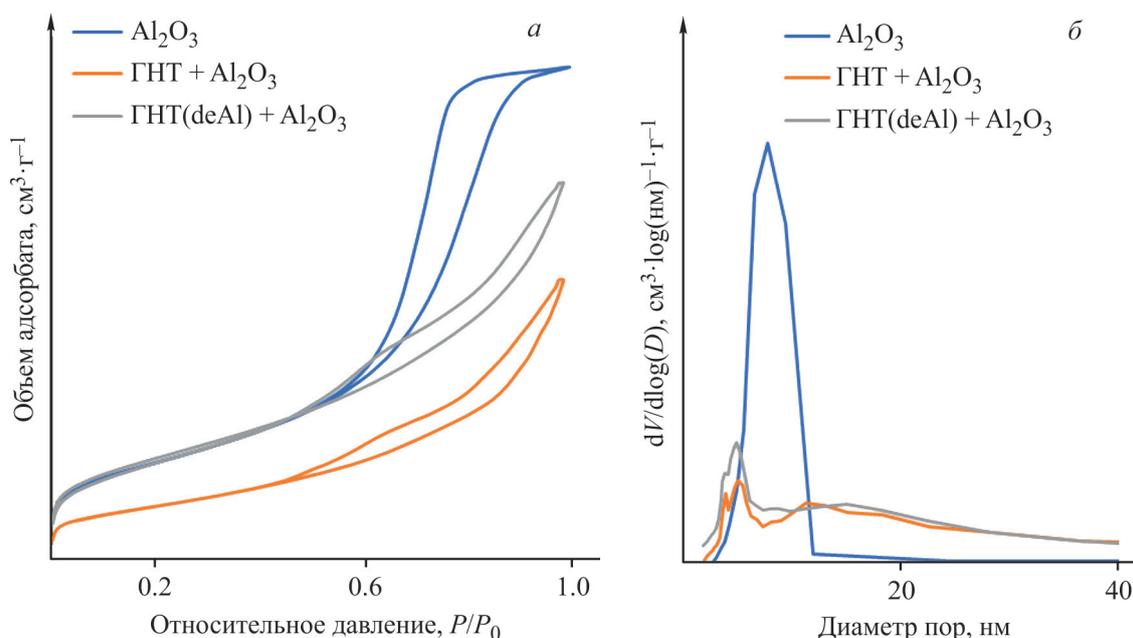


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К (слева) и кривые распределения пор по размеру для носителей (справа).

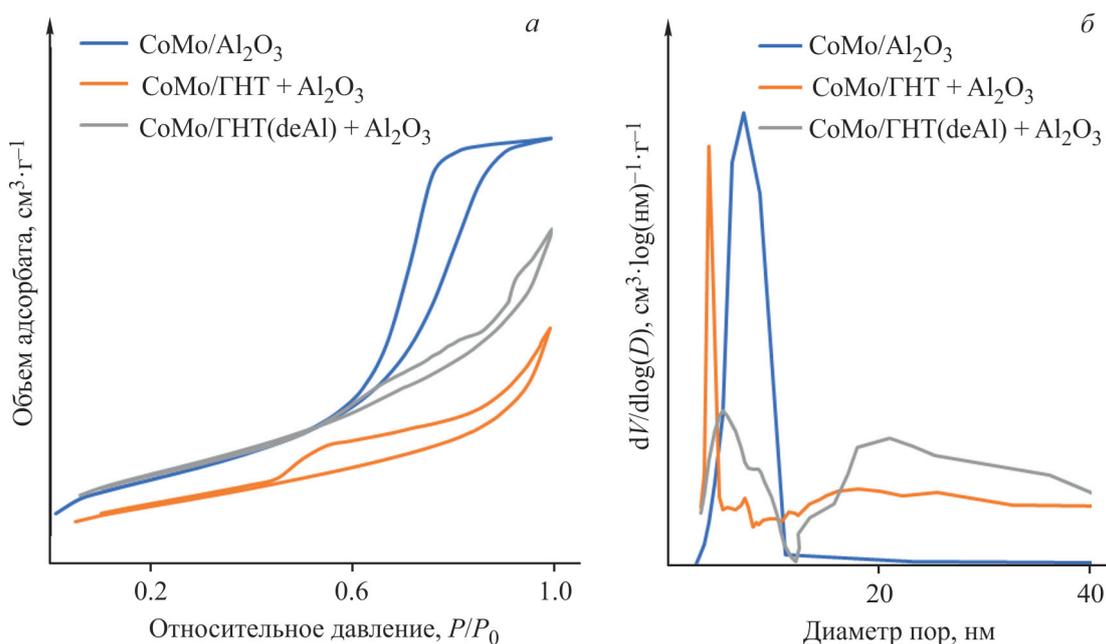


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К (слева) и кривые распределения пор по размеру для катализаторов (справа).

взаимодействия активная фаза–носитель из-за снижения кислотности носителя и изменения состава в результате деалюминирования ГНТ [31].

Морфологические свойства активной фазы катализаторов были исследованы также методами ПЭМ и РФЭС. Результаты представлены в табл. 4. и рис. 6–8. Образец CoMoS/Al₂O₃ характеризуется наименьшим средним числом слоев (1.3), что указывает на сильное взаимодействие между активной фазой и носителем. При этом образец на основе ГНТ имеет большее среднее число слоев (2.2) при

меньшем размера частиц — 3.8 против 4.1 нм. Это может быть связано с ослаблением взаимодействия с носителем из-за наличия в составе галлуазита оксида кремния, однако из-за особенностей пористой структуры размер частиц сульфидной фазы ограничен, поэтому данный эффект слабо выражен [24, 32]. Деалюминирование ГНТ приводит к увеличению размера частиц и среднего числа слоев активной фазы, что связано с увеличением доли кремния в составе носителя, ослабляющего взаимодействие активной фазы с носителем [31]. Доля

Таблица 3. Кислотные свойства носителей (* <250°C, ** >250°C)

Образец	Al ₂ O ₃	ГНТ + Al ₂ O ₃	ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃			
Кислотность по ТПД NH ₃						
Слабые КЦ, * ммоль/г	0.068	0.090	0.112			
Сильные КЦ, ** ммоль/г	0.255	0.052	0.074			
Сумма, ммоль/г	0.323	0.142	0.186			
Кислотность по ИК-спектроскопии пиридина						
Температура, десорбции, С	КЦ Бренстеда, ммоль/г	КЦ Льюиса, ммоль/г	КЦ Бренстеда, ммоль/г	КЦ Льюиса, ммоль/г	КЦ Бренстеда, ммоль/г	КЦ Льюиса, ммоль/г
150	0	0.294	0	0.138	0	0.154
200	0	0.199	0	0.097	0	0.107
250	0	0.135	0	0.071	0	0.072
300	0	0.096	0	0.050	0	0.053
350	0	0.075	0	0.036	0	0.038
400	0	0.058	0	0.024	0	0.025

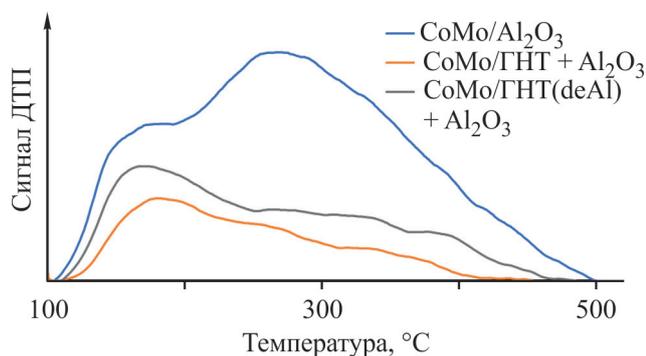


Рис. 3. Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака носителей.

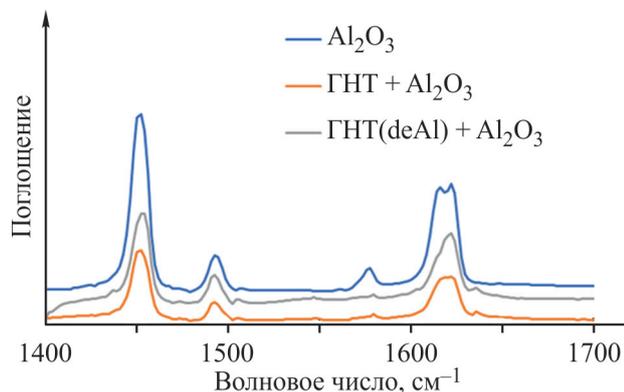


Рис. 4. ИК-спектры носителей после десорбции пиридина при 150°C.

многослойных частиц уменьшается в ряду: CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ > CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ > CoMoS/Al₂O₃ — 87, 69 и 24% соответственно. В результате образцы CoMoS/Al₂O₃ и CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ характеризуются близкими значениями дисперсности

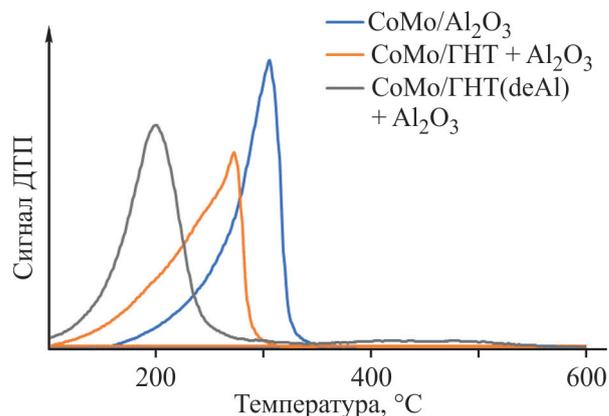


Рис. 5. Кривые термопрограммируемого восстановления водородом образцов катализаторов в сульфидной форме.

активной фазы — 0.29 и 0.31, а образец CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ — 0.21. Снижение кислотности и наличие в ГНТ(deAl) центров Бренстеда способствуют увеличению электрондефицитного характера сульфидной фазы, что приводит к увеличенному числу частиц II типа [34, 35].

Образцы CoMoS/Al₂O₃ и CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ характеризуются близкими значениями степени сульфидирования Mo — 65.0 и 67.1% соответственно. При этом образец на основе исходного галлуазита характеризуется большей степенью сульфидирования — 82.4%. Доля Co в CoMoS фазе уменьшается в ряду: CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ > CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ > CoMoS/Al₂O₃, что согласуется с данными, полученными для композитных носителей на основе материала MCM-41. Уменьшение кислотности способствует уменьшению взаимодействия прекурсора активной фазы носителя, что при-

Таблица 4. Физико-химические свойства сульфидной фазы катализаторов

Катализатор	CoMoS/Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ + Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃
Средняя длина частиц, нм	4.1	3.8	5.9
Среднее число слоев	1.3	2.2	3.1
Дисперсность	0.29	0.31	0.21
Доля частиц II типа	24%	69%	87%
Доля MoS ₂ , %	65.0	82.4	67.1
Доля MoS _x O _y , %	28.1	14.8	24.4
Доля MoO ₃ , %	6.9	2.9	8.5
Доля CoMoS, %	26.0	39.4	33.0
Доля Co ₉ S ₈ , %	16.6	14.6	12.1
Доля Co ²⁺ , %	57.3	46.0	54.8
(Co/Mo) _{частиц}	0.20	0.24	0.25
(Co/Mo) _{ребро}	0.69	0.76	1.21

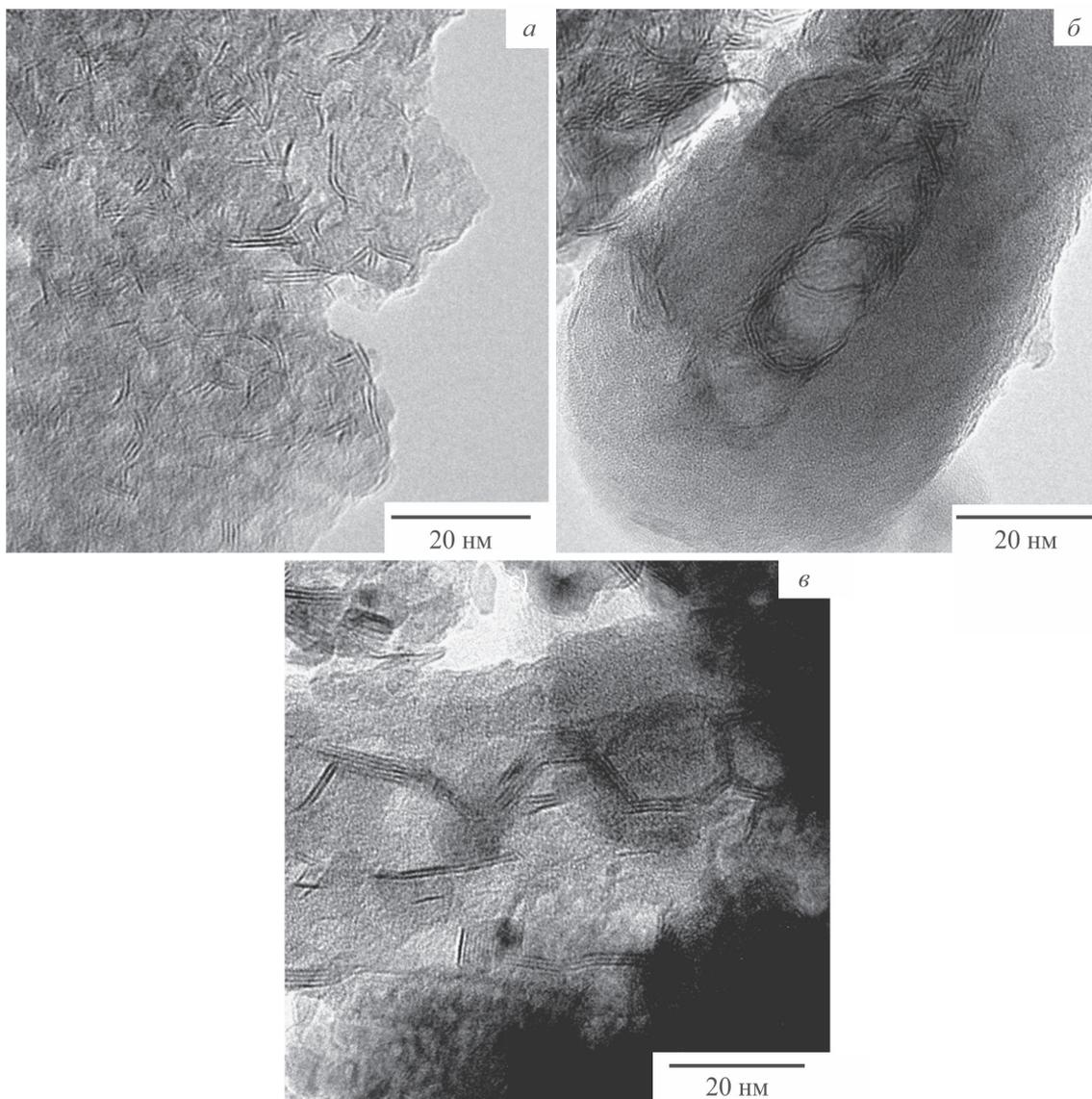


Рис. 6. ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов: CoMoS/Al₂O₃ (а); CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ (б); CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ (в).

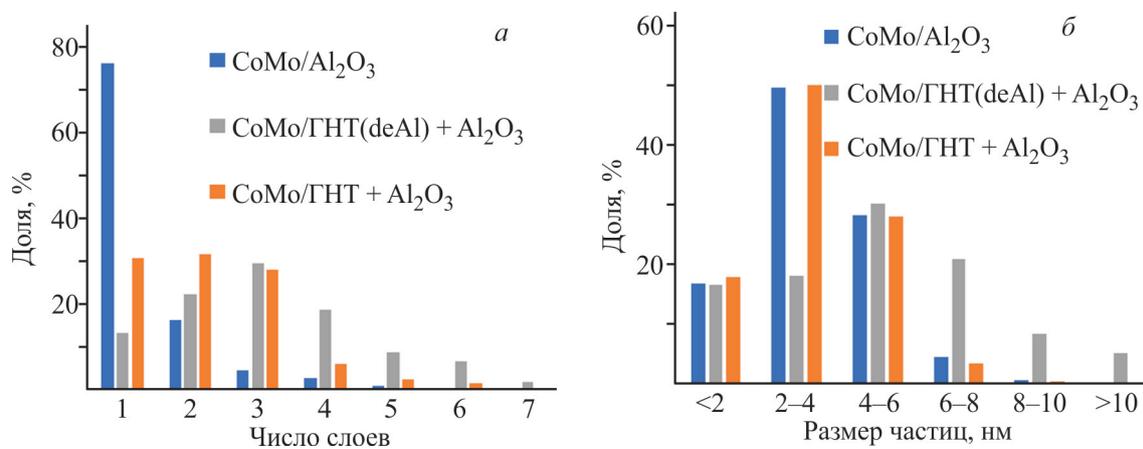


Рис. 7. Распределение сульфидных частиц числу слоев (слева) и по размеру (справа).

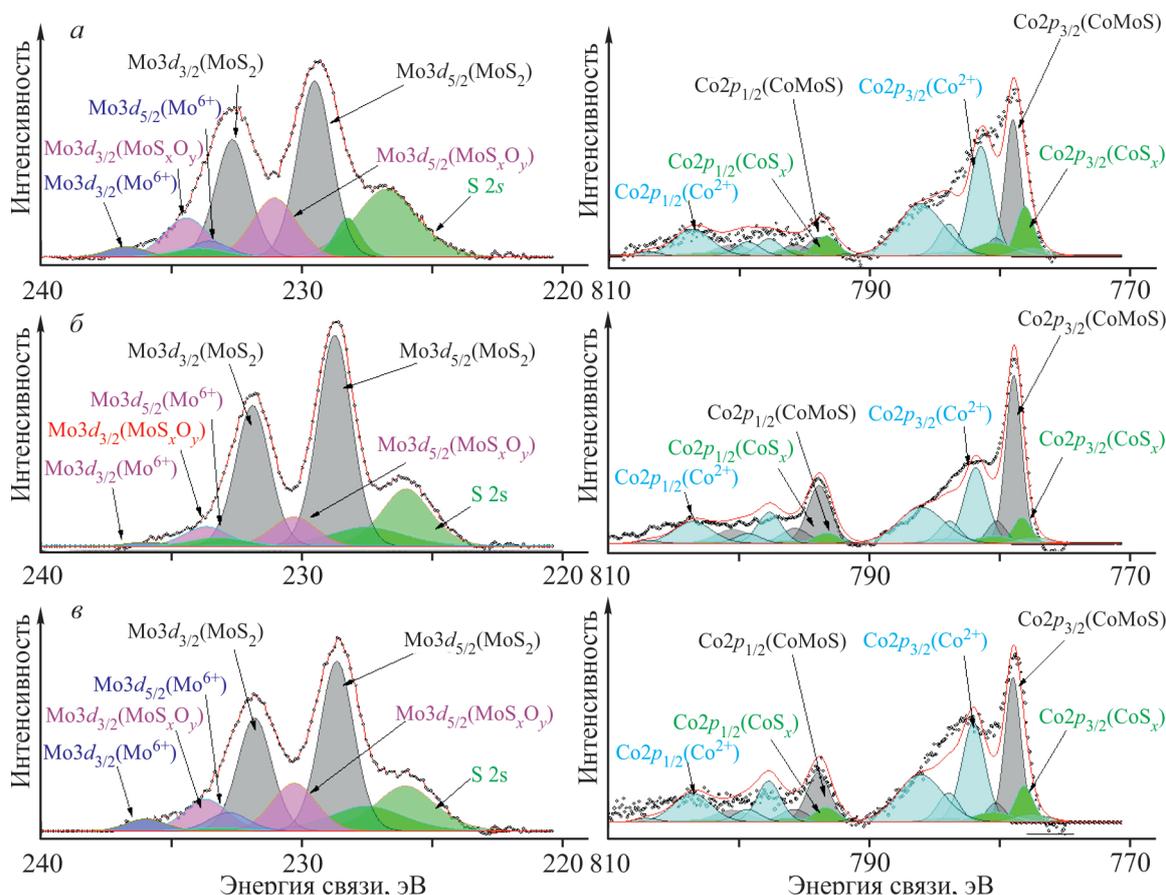


Рис. 8. РФЭ-спектры Mo 3d- и Co 2p-уровней для катализаторов: CoMoS/Al₂O₃ (а); CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ (б); CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ (в).

водит к большей полноте сульфидирования активных металлов [35]. Сочетая данные ПЭМ и РФЭС, нами была проведена оценка степени промотирования частиц активной фазы. Степень промотирования части и ребер сульфидной фазы уменьшается в ряду: CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ > CoMoS/ГНТ + Al₂O₃ > CoMoS/Al₂O₃ что может быть связано с увеличением доли сульфидных частиц II типа. С другой стороны, снижение кислотности носителей также способствует снижению вероятности образования Co–Al-шпинели, что позитивно сказывается на диффузии в сульфидную фазу [32].

Содержание серы в гидрогенизатах, полученных в ходе испытаний в процессе гидроочистки, представлено в табл. 5.

При переработке прямогонной дизельной фракции катализатор на основе оксида алюминия показывает сравнительно высокую активность при температуре 320–340°C, однако при ужесточении условий меньшее количество остаточной серы позволяет получать катализатор CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃. Причиной подобного поведения может служить наличие большего числа частиц активной фазы II, более

эффективных при переработке тяжелых сернистых соединений [37]. При переходе на смесевое сырье образец на основе деалюминированного ГНТ обеспечивает меньшее количество серы в продукте вне зависимости от условий процесса. Это может быть связано с большим содержанием полиароматических и алкилсодержащих соединений в газойлях вторичных процессов, удалению которых способствует развитая система пор и наличие кислотности типа Бренстеда в деалюминированном галлуазите [22, 37]. Также известно, что реберные центры сульфидной фазы проявляют большую активность в реакциях гидрирования — основному пути гидрообессерования крупных серосодержащих молекул [34].

С целью определения эффективности использования активных металлов катализатора были определены константы скорости гидрообессерования, отнесенные к массе катализатора; результаты представлены в табл. 6. Образец CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ характеризуется наибольшими значениями константы скорости гидрообессерования, в то время как для образца на основе ГНТ значения близки к таковым для CoMoS/Al₂O₃.

Таблица 5. Содержание серы (ppm S) в гидрогенизатах полученных в ходе испытаний

Сырье	Условия испытаний		Катализатор		
	T, °C	ОСПС, ч ⁻¹	CoMoS/Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ + Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃
ПДФ	320	2	84 ± 3.4	108.2 ± 4.3	91.4 ± 3.7
	340	3	58.3 ± 2.3	72.3 ± 2.8	67.6 ± 2.6
	340	2	29.8 ± 1.4	30.1 ± 1.4	28 ± 1.3
	360	3	16.3 ± 0.6	20 ± 0.7	12.1 ± 0.4
	360	2	6.5 ± 0.2	9.3 ± 0.3	4.6 ± 0.2
Смесевое	340	2	47 ± 2.1	59.3 ± 2.6	44.4 ± 2
	360	3	26.9 ± 1.3	36.7 ± 1.8	23.1 ± 1.2
	360	2	11.8 ± 0.4	15.1 ± 0.6	8.3 ± 0.3

Условия испытаний: 4 МПа, КЦВСГ 400 нл/л.

Таблица 6. Константы скорости реакции гидрообессеривания на CoMoS-катализаторах в гидроочистке среднестиллятных фракций

Сырье	Константа скорости, ppm S ^{-0.4} /Г·(л ^{-0.4} ·ч)				
	ПДФ			Смесевое	
Температура, °C	320	340	360	340	360
CoMoS/Al ₂ O ₃	0.190	0.293	0.548	0.243	0.429
CoMoS/ГНТ + Al ₂ O ₃	0.194	0.331	0.559	0.250	0.439
CoMoS/ГНТ(deAl) + Al ₂ O ₃	0.225	0.368	0.771	0.304	0.605

Повышенная каталитическая активность образца на основе деалюминированного галлуазита связана со значительно большей степенью промотирования ребер частиц активной фазы (рис. 9), что согласуется с опубликованными ранее данными [38].

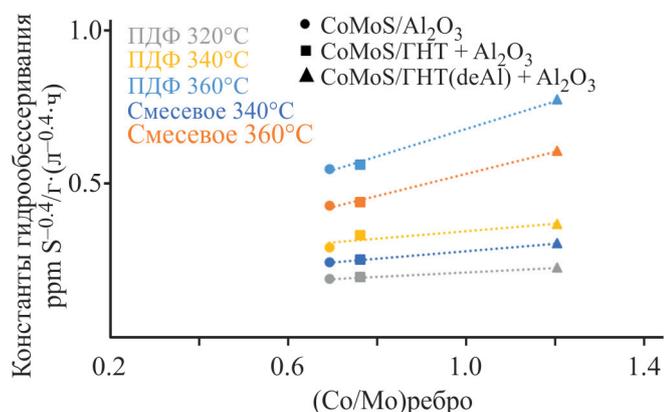
Причиной может также служить значительно большая доля CoMoS фазы II типа, более активная в маршрутах реакций, предварительного гидрирования, особенно важных для переработки крупных серосодержащих молекул [39]. Подобная зависи-

мость была получена и для серий катализаторов, полученных с использованием различных хелатирующих агентов и прекурсоров сульфидной фазы, что указывает на возможность управления морфологией активной фазы путем модификации носителя [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что деалюминирование ГНТ является эффективным способом повышения эффективности катализаторов на их основе. Кислотная обработка приводит к улучшению текстурных и кислотных характеристик носителя. Катализатор на основе деалюминированных ГНТ характеризуются большими значениями геометрических параметров активной фазы, что приводит к наибольшему значению степени промотирования ребер CoMoS фазы.

Установлено, что катализатор на основе деалюминированных ГНТ обладает большей по сравнению с катализатором на алюмооксидном носителе активностью в процессе гидрообессеривания. Константа скорости процесса для образца CoMoS/ГНТ(deAl) + Al₂O₃ при переработке смесевое сырья составляет 0.605 ppm S^{-0.4}/Г·(л^{-0.4}·ч) против 0.429 ppm S^{-0.4}/Г·(л^{-0.4}·ч) для образца на алюмо-

**Рис. 9.** Зависимость константы гидрообессеривания от степени промотирования ребер активной фазы

оксидном носителе. Повышенная каталитическая активность катализатора связана с ослаблением взаимодействия активная фаза-носитель при использовании деалюминированных нанотрубок, что приводит к увеличению доли высокопромотированной CoMoS фазы II типа.

Таким образом кислотная обработка ГНТ является эффективным способом изменения морфологических свойств активной фазы сульфидных катализаторов. Возможность управления геометрическими параметрами сульфидной фазы позволяет расширить область применения катализаторов на основе данных материалов для гидропереработки различных типов нефтяного сырья.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Виноградов Николай Александрович, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>
Елизарова Вероника Игоревна, инженер
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5632-2717>
Зацепина Любовь Дмитриевна, инженер
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-7770-2186>
Вутолкина Анна Викторовна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>
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>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // *Catal Today*. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
2. *Díaz de León J. N., Ramesh Kumar C., Antúnez-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. N 1. P. 87. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
3. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., Vos D. D., Maximov A.* The *in-situ* formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 334. P. 122861. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
4. *Naranov E.* Sustainable production of chemicals via hydrotreating of CO₂ and biomass derived molecules using heterogeneous noble metal oxide catalysts // *ChemCatChem*. 2024. 202301268. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301268>
5. *Kokayeff P., Zink S., Roxas P.* Hydrotreating in petroleum processing // *Handbook of Petroleum Processing*. Springer International Publishing, 2015. V. 1. P. 361–434.
6. *Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V., Pimerzin A.* Transition metal sulfides-and noble metal-based catalysts for N-hexadecane hydroisomerization: a study of poisons tolerance // *Catalysts*. 2020 V. 10. N 6. P. 594. <https://doi.org/10.3390/catal10060594>
7. *Vinogradov N. A., Glotov A. P., Savinov A. A., Vutolkina A. V., Vinokurov V. A., Pimerzin A. A.* The mesoporous silicate-alumina composites application as supports for bifunctional sulfide catalysts for n-hexadecane hydroconversion // *Journal of Porous Materials*. 2021. V. 28. № 5. P. 1449–1458. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01097-x>
8. *Vutolkina A. V., Makhmutov D. F., Zanina A. V., Maximov A. L., Glotov A. P., Sinikova N. A., Karakhanov E. A.* Hydrogenation of aromatic substrates over dispersed Ni–Mo sulfide catalysts in system H₂O/CO // *Petrol. Chem*. 2018. V. 58. P. 528–534. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070095>
9. *Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E.* Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. V. 92. N 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
10. *Bello S. S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G.* A review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. N 14. P. 10998–11016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01015>
11. *Ninh T. K. T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M.* Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // *Appl. Catal. A Gen*. 2014. V. 487. P. 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.042>
12. *Oliviero L., Maugé F., Afanasiev P., Pedraza-Parra C., Geantet C.* Organic additives for hydrotreating catalysts: a review of main families and action mechanisms // *Catal. Today*. 2020. V. 377. P. 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.008>
13. *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>
14. Liu J. X., Liu X. Q., Yan R. X., Jia L. F., Cheng H. F., Liu H., Zhu W. S. Active phase morphology engineering of NiMo/Al₂O₃ through La introduction for boosting hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT // *Petroleum Science.* 2022. V. 20. N 2. P. 1231–1237.
<https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.09.023>
 15. Ferdous D., Dalai A. K., Adjaye J. Hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization of heavy gas oil using NiMo/Al₂O₃ catalyst containing phosphorus: experimental and kinetic studies // *Can. J. Chem. Eng.* 2005. V. 83. N 5. P. 855–864.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450830507>
 16. Suresh C., Pérez-Cabrera L., de León J. D., Zepeda T. A., Alonso-Núñez G., a Moyado S. F. Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix // *Catal. Today.* 2017. V. 296. P. 214–218.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.048>
 17. Naranov E. R., Sadovnikov A. A., Arapova O. V., Bugaev A. L., Usoltsev O. A., Gorbunov D. N., Russo V., Murzin D. Y., Maximov A. L. Mechanistic insights on Ru nanoparticle in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catalysis Science & Technology.* 2023. V. 13. N 5. P. 1571–1583.
<https://doi.org/10.1039/D2CY01127A>
 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. Demikhova N. R., Poplavskii A. V., Reshetina M. V., Boev S. S., Pimerzina A. O., Vutolkina A. V., Glotov A. P. Synthesis, physicochemical properties, and strength profile of hydroprocessing catalyst supports based on aluminosilicate halloysite nanotubes // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2021. V. 57. N 2. P. 250–258.
<https://doi.org/10.1007/s10553-021-01245-8>
 20. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. N 16. P. 9240–9277.
<https://doi.org/10.1039/D1CS00502B>
 21. Papoulis D. Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: a review // *Appl Clay Sci.* 2019. V. 168. P. 164–174.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.009>
 22. Zasyalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways // *Appl. Catal. B.* 2024. V. 342. 123425.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123425>
 23. 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. N 13. P. 2823–2835.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00163B>
 24. Ferrante F., Bertini M., Ferlito C., Lisuzzo L., Lazzara G., Duca D. A computational and experimental investigation of halloysite silicic surface modifications after alkaline treatment // *Appl. Clay Sci.* 2023. V. 232. 106813.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106813>
 25. Pimerzin A. A., 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 hydrodesulfurization // *Catalysis Today.* 2022. V. 397. P. 121–128.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.019>
 26. Gandubert A. D., Legens C., Guillaume D., Rebours S., Payen E. X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts – relation between activity and promoted sites – part I: influence of the Co/Mo ratio // *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP.* 2007. V. 62. N 1. P. 79–89.
<https://doi.org/10.2516/ogst:2007007>
 27. Qiu L., Xu G. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. N 11. P. 3413–3417.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.043>
 28. Ancheya J., Angeles M. J., Macías M. J., Marroquin G., Morales R. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks // *Energy and Fuels.* 2001. V. 16. N 1. P. 189–193.
<https://doi.org/10.1021/ef0101917>
 29. 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. N 9–10. P. 1051–1069.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
 30. Scheffer B., Dekker N. J. J., Mangnus P. J., Moulijn J. A. A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *J. Catal.* 1990. V. 121. N 1. P. 31–46.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90214-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90214-5)
 31. Pratt K. C., Sanders J. V., Christov V. Morphology and activity of MoS₂ on various supports: genesis of the active phase // *J. Catal.* 1990. V. 124. N 2. P. 416–432.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90189-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90189-Q)
 32. Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H. The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts // *Catal. Today.* 2010. V. 149. N 1–2. P. 35–39.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.017>

33. *Al-Dalama K., Stanislaus A.* A comparative study of the influence of chelating agents on the hydrodesulfurization (HDS) activity of alumina and silica-alumina-supported CoMo catalysts // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. N 5. P. 1777–1783.
<https://doi.org/10.1021/ef060125a>
34. *Chen W., Maugé F., Van Gestel J., Nie H., Li D., Long X.* Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts // *J. Catal.* 2013. V. 304. P. 47–62.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.004>
35. *Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D.* Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today*. 2017. V. 292. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.049>
36. *Vissenberg M. J., de Bont P. W., Gruijters W., de Beer V. H. J., Van der Kraan A. M., Van Santen R. A., Van Veen J. A. R.* Zeolite Y-supported cobalt sulfide hydrotreating catalysts: III. Prevention of protolysis and the effect of protons on the HDS activity // *J. Catal.* 2000. V. 189. N 1. P. 209–220.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2696>
37. *Gandubert A. D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P.* Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: a combined theoretical and experimental study // *Catal. Today*. 2008. V. 130. N 1. P. 149–159.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.041>
38. *Vinogradov N. A., Pimerzin A. A., Vutolkina A. V., Glotov A. P.* CoMoS HDS catalysts supported on hierarchical halloysite and MCM-41 core-shell composite: structural features and catalytic behavior study // *Mater. Today Chem.* 2024. V. 36. P. 101941.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.101941>
39. *Bouwens S. M. A. M., Vanzon F. B. M., Vandijk M. P., Vanderkraan A. M., Debeer V. H. J., Vanveen J. A. R., Koningsberger D. C.* On the structural differences between alumina-supported Comos type I and alumina-, silica-, and carbon-supported comos type II phases studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* 1994. V. 146. N 2. P. 375–393.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1076>
40. *Nikulshin P. A., Ishutenko D. I., Mozhaev A. A., Maslakov K. I., Pimerzin A. A.* Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 152–169.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.014>