

УДК 665.658.2+660.92.573.

Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций

Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. К. Моисеев

НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ТОМИНА — кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета (СГТУ). Область научных интересов: гетерогенные катализаторы процессов переработки нефти, химия и технология производства моторных топлив и масел. E-mail: tominann@yandex.ru

АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ПИМЕРЗИН — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» СГТУ. Область научных интересов: переработка нефти, гетерогенные катализаторы нефтепереработки, термодинамика химических процессов.

ИГОРЬ КОНСТАНТИНОВИЧ МОИСЕЕВ — доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры «Органическая химия» СГТУ. Область научных интересов: химия углеводородов и их гетероатомных производных.

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Химико-технологический факультет СГТУ, тел./факс (846)332-21-22, E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

Введение

Различным аспектам процесса гидроочистки и катализа сульфидами переходных металлов посвящено огромное число публикаций. Статистический анализ около 9000 научных публикаций и патентов за последние двадцать лет, проведенный Парлевлине и Эйсбоутс [1] по специальной программе (AnaVist, STN) показал, что катализ сульфидами переходных металлов активно исследуется в последние годы.

Каталитические процессы в среде водорода, прежде всего гидроочистка, получили наибольшее распространение среди крупнотоннажных вторичных процессов нефтепереработки. Назначение процесса гидроочистки — улучшение качества дистиллятов за счет удаления соединений серы, азота, кислорода, смолистых веществ, каталитического гидрирования ненасыщенных соединений водородом при повышенной температуре. При производстве топлива процесс гидроочистки применяется для подготовки сырья изомеризации, риформинга, каталитического крекинга, для гидроочистки реактивных и дизельных фракций. Гидроочистка дизельного топлива является наиболее масштабным процессом, и большая часть научных публикаций посвящена химии, технологии и катализаторам процесса. Несмотря на достигнутые успехи, внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает. Это обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов [2].

Согласно требованиям спецификации EN 590 с 2008 г. содержание общей серы в дизельных топливах

не должно превышать 10 млн^{-1} , а полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — 2%(масс.); в Швеции топливо класса 1 должно содержать не более 1 млн^{-1} и 0,02%(масс.) ПАУ. В странах ЕЭС к 2010 г. весь парк автомобилей с дизельными двигателями будет переведен на топливо с почти нулевым содержанием общей серы. В США 80% нефтеперерабатывающих заводов готовы перейти на выпуск ультрамалосернистого дизельного топлива — ultra low sulfur diesel (ULSD), уже в настоящее время, а оставшиеся 20% — к 2010 г. [3]. Современное производство высококачественных масел включает процесс гидроочистки [4].

С ростом глубины переработки нефти в товарные нефтепродукты в значительных количествах вовлекаются фракции термокаталитических (деструктивных) процессов: в производстве дизельных топлив используют легкий газойль каталитического крекинга, газойль висбрекинга и термокрекинга, легкий газойль замедленного коксования [5, 6]. Вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизации труднее, чем прямогонные из-за наличия в них большого количества ненасыщенных углеводородов (ароматических, олефиновых, диеновых и т.д.), смолистых веществ, трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения.

На рис. 1 приведены данные по работе одного потока установки гидроочистки дизельного топлива. В качестве сырья использовалась смесь прямогонной фракции и газойлей коксования и каталитического крекинга. Как видно из рисунка, при повышении содержания в сырье газойлей вторичного происхождения с 15 до 36%(масс.) степень обессеривания снижается с ~96,5 до 92%(отн.). Очевидно также, что применяемые катализатор и усло-

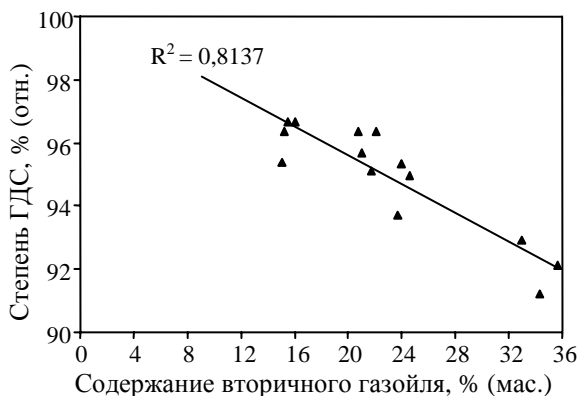


Рис. 1. Зависимость степени обессеривания от содержания вторичного газойля в сырье

вия процесса не позволяют получить гидрогенизат с содержанием общей серы на уровне 50 и тем более 10 млн⁻¹, при которых достигается степень обессеривания соответственно 99,6 и 99,9% (отн.).

Реакционная способность отдельных групп сераорганических соединений в нефтяном сырье уменьшается в следующей последовательности: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ≈ тиофаны > тиофены > бензтиофены (БТ) > дибензтиофены (ДБТ) [7—10]. При полном

обессеривании монозамещенных БТ, степень обессеривания монозамещенных ДБТ составляет 95% (отн.), а 4,6-диэтилдибензтиофена — около 83% (отн.) [11]. В присутствии Co(Ni)Mo/Al₂O₃ катализаторов незамещенный дибензтиофен обладает в 5—6 раз более высокой реакционной способностью по сравнению с 4,6-диметилдибензтиофеном (4,6-ДМДБТ) [12]. По данным [2], в гидроочищенных дизельных фракциях с остаточным содержанием серы 0,05% (масс.) от 98,0 до 99,5% соединений серы являются производными тиофена. По мере углубления гидроочистки дизельных фракций в их составе среди непрореагировавших сернистых соединений остаются все более трудно удаляемые вещества.

С целью подбора катализаторов для глубокой гидроочистки дизельного топлива были проведены исследования химического состава 22 фракций, четырнадцать из которых являются продуктами прямой перегонки нефти, шесть — продуктами термических и термокаталитических процессов, две фракции представляют собой смешанное сырье процесса гидроочистки [13]. Содержание общей серы в данных фракциях находилось в диапазоне от 0,78 до 1,13% (масс.) (табл. 1 и 2). В изученных прямых фракциях концентрация полициклических ароматических углеводородов составляла 5,7—8,8% (масс.), во вторичных — 16,6—18,1% (масс.),

Таблица 1

Химический состав некоторых средних нефтяных фракций и смешанного сырья гидроочистки

Фракция	Сера, % (масс.)	Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)				ПАУ
		моноциклические	бициклические	трициклические		
				фенантроновые	антраценовые	
Фракция 240—350 °С	0,86	14,5	3,9	2,5	0,02	6,5
Фракция 240—350 °С	0,78	14,5	4,2	1,4	0,05	5,7
Фракция 270—365 °С	1,35	18,6	4,1	4,3	0,43	8,8
Легкий газойль каталитического крекинга	0,92	36,9	12,6	5,5	—	18,1
Легкий газойль каталитического крекинга	1,10	32,1	10,9	5,7	—	16,6
Смешанное сырье гидроочистки	0,91	16,2	5,0	1,6	—	6,6

Таблица 2

Групповой состав соединений серы в сырье гидроочистки

Наименование фракции	Содержание серы, % (масс.)					Доля тиофеновой серы, %	
	общее	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR		производные тиофена
Фракция 240—350 °С	1,13	0,02	0,01	0,13	0,03	0,94	83,2
Фракция 270—365 °С	1,75	0,00	0,00	0,19	0,02	1,55	88,1
Легкий газойль каталитического крекинга	1,46	0,07	0,01	0,09	0,00	1,30	88,8
Легкий газойль каталитического крекинга	1,48	0,03	0,08	0,09	0,02	1,25	84,9
Легкий газойль коксования	1,84	0,00	0,04	0,08	0,05	1,68	91,1
Смешанное сырье гидроочистки	1,39	0,02	0,08	0,13	0,01	1,15	82,4

смешанное сырье содержало умеренное количество ПАУ — 6,6% (масс.). На долю производных тиофена в исследованных фракциях приходится от 82,4 до 91,1% от общего количества серосодержащих веществ (табл. 2). Содержание производных тиофена во фракции 240—350 °С, по данным за 1988 г. [14], составляло 57,2% от общего содержания соединений серы. Из представленных данных можно сделать вывод, что гидроочистка смешанного сырья с высоким содержанием производных тиофена и ПАУ до остаточного содержания общей серы в гидрогенизатах менее 10 млн⁻¹ не является тривиальной задачей.

Структура активной фазы катализаторов гидроочистки

Катализаторы гидроочистки различных видов нефтяного сырья основаны на универсальной композиции — Co(Ni)Mo(W)S на носителе, в качестве которого до настоящего времени применяют почти исключительно γ -Al₂O₃. Гибкость и универсальность этой системы позволила к концу XX столетия создать сотни марок промышленных катализаторов гидроочистки, которые полностью удовлетворяли потребностям производства. Поэтому сложилось мнение [15, с. 481], что существуют лишь незначительные причины для разработки новых катализаторов этого типа.

Однако ужесточение требований к топливу стимулировало создание новых промышленных катализаторов гидроочистки, объемная активность которых в разы выше, чем у лучших катализаторов 80-х годов прошлого века. Развитие физико-химических методов исследования катализаторов, в том числе *in situ* [16], создали возможности для этого. Химия сульфидных катализаторов чрезвычайно сложна, и, несмотря на наличие мощных физико-химических методов исследования, до сих пор остаются вопросы, требующие своего разрешения [17].

Полнота ответов на два принципиальных вопроса: «Какова структура катализатора?» и «Как влияет эта структура на каталитическую активность?» является индикатором степени изученности гетерогенного катализа [18, с. 249]. В литературе сравниваются различные модели активной фазы и обсуждается их соответствие наблюдаемым экспериментальным фактам, начиная с обзорных работ 80-х годов [19, 20] по настоящее время [21]. В этот период рассматривались различные модели активной фазы: монослойная, модель интеркаляции, контактного синергизма (современное название — модель дистанционного контроля, *remote control model*), реберно-обручевая модель и другие. Группой исследователей под руководством Топсе [22—27] установлено, что наиболее активным компонентом Co(Ni)Mo(S)/Al₂O₃ катализаторов являются небольшие кристаллиты MoS₂, представляющие собой короткие слоистые упаковки. Активными каталитическими центрами являются атомы Co(Ni), связанные сульфидными мостиками с поверхностью этих кристаллитов. Эта модель получила название «фаза Co—Mo—S». В работах [28, 29] показано, что атомы промотора зани-

мают краевые позиции на «подложке» MoS₂. Позднее наличие структур Co—Mo—S подтвердили и другие группы исследователей [7, 30]. В настоящее время модель Co—Mo—S-фазы практически общепринята. Подобные структуры найдены в сульфидированных NiW/ γ -Al₂O₃ [31] и NiMo/ γ -Al₂O₃ [28] катализаторах.

А. Н. Старцев и соавторы [21, 32] предложили модель сульфидного биметаллического соединения, которая представляет собой вариант модели «Co—Mo—S» применительно к углеродному носителю (сибуниту).

В зависимости от типа взаимодействия с носителем, фаза Co—Mo—S может реализоваться в виде структуры I или II типа с различными каталитическими свойствами [22, 33—35]. Фаза Co—Mo—S I типа образуется при низкотемпературном сульфидировании (< 400 °С) и связана с поверхностью Al₂O₃ якорными связями Mo—O—Al [36]. Высокотемпературное сульфидирование приводит к разрыву Mo—O—Al связей (фаза II типа). В наиболее активных промышленных катализаторах гидроочистки присутствует фаза II типа.

В катализаторах с фазой II типа можно наблюдать формирование «мультислоистой» структуры MoS₂. Предполагается [37], что монослойные MoS₂ кластеры с атомами Co на краях, возможно, являются Co—Mo—S фазой I типа, в то время как многослойные MoS₂ кластеры с Co, не включенным в базовые слои — фазой II типа. Согласно другому мнению [38], многослойная укладка может быть «побочным эффектом» слабого взаимодействия кластеров с носителем. Важно обратить внимание, что только верхний слой многослойной стопки имеет специфические краевые центры, которые играют ключевую роль в реакциях гидрирования. Таким образом, морфология MoS₂ кластеров, в частности, пропорции слоистой структуры (т.е. боковая длина/толщина кластера), а также соотношение размеров кристаллита и молекулы серосодержащего соединения, сильно влияют на скорость каталитического превращения, независимо от присутствия промоторов Co или Ni.

Более того, в [39] показано, что в промышленных условиях гидроочистки разрушаются первоначально сформированные мультислоистые кристаллиты и стабилизируются монослойные MoS₂-подобные наночастицы. С помощью квантохимических расчетов также показано [40], что природа и концентрация активных центров и форма кристаллитов MoS₂ может сильно меняться в зависимости от химического потенциала среды, в которой они находятся.

Каталитическое действие Co—Mo—S структур зависит также от ориентации кластеров MoS₂ на носителе [37]. Верхние краевые центры на связанных краях кластерах MoS₂, которые перпендикулярны поверхности носителя, более слабо взаимодействуют с носителем, чем однослойные базально связанные (параллельные носителю) кластеры MoS₂. Кроме того, верхние краевые центры на связанных краях кластерах MoS₂ менее стерически ограничены, чем краевые центры на базально связанных кластерах MoS₂ или краевые центры на

основании базально связанных многослойных MoS_2 кластерах.

Исследования методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяют наблюдать нанокластеры MoS_2 [41], Co—Mo—S [25] и Ni—Mo—S [26] (рис. 2) с разрешением на атомном уровне. Методом СТМ показано, что в нанокластерах Co—Mo—S в катализаторах гидродесульфуризации, Co преимущественно локализуется на S-ребрах усеченных кристаллов MoS_2 (так называемые «S-границы») и изменяет электронное строение соседних атомов S [25].

В одной из ранних работ Липши и Шуйт [42] предположили, что активные центры представляют собой сульфидные вакансии, это предположение поддерживали многие исследователи (см., например, [43]). Авторы [44—46] указывают на пропорциональную связь способности образования анионных вакансий (за счет удаления поверхностной серы) с каталитической активностью. Природа центров гидрирования до конца не ясна [9], но и в этом случае часто предполагается, что в реакции задействованы участки вакансий.

На основании расчета структуры MoS_2 и Co—Mo—S методом теории функционала плотности [47] был сделан вывод, что энергия связи Mo—S имеет первостепенное значение для каталитической активности. Промотирующий эффект Co был объяснен уменьшением энергии связи Mo—S , вследствие чего возрастает число активных центров (по-видимому, сульфидных вакансий, образующихся в среде водорода).

В отличие от промышленных сульфидных катализаторов, которые трудно охарактеризовать, смешанные дисперсные сульфиды переходных металлов имеют легко определяемые поверхностные и объемные свойства. По этой причине исследования простых модельных катализаторов типа двойных и тройных дисперсных сульфидов без носителя могут быть полезны. В работе [48] изучена активность сульфидов различных переходных металлов в реакции гидродесульфуризации (ГДС) тиюфена. Сделано предположение, что энергия связи металл—сера на поверхности сульфидного кластера зависит от координационного числа поверхностных атомов металла по сере и положения металла в Периодической таблице.

Подвижность серы, по мнению авторов [49], является ключевым параметром, определяющим активность катализаторов в ГДС и гидрировании. Активность модельных катализаторов MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, 2Na}$) была максимальна для CoCr_2S_4 и NiCr_2S_4 . Различия в каталитической активности коррелировали с восстанавливаемостью, определенной как количество серы, удаленной из катализаторов водородом при 573 К. Эффект промотирования (Cr — главный элемент, M — промотор) объяснен различиями в энергии связи серы с активной фазой.

С использованием СТМ получены данные [26, 50], позволяющие заключить, что сульфидные кластеры могут включать активные центры, которые не являются сульфидными вакансиями, а представляют собой полно-

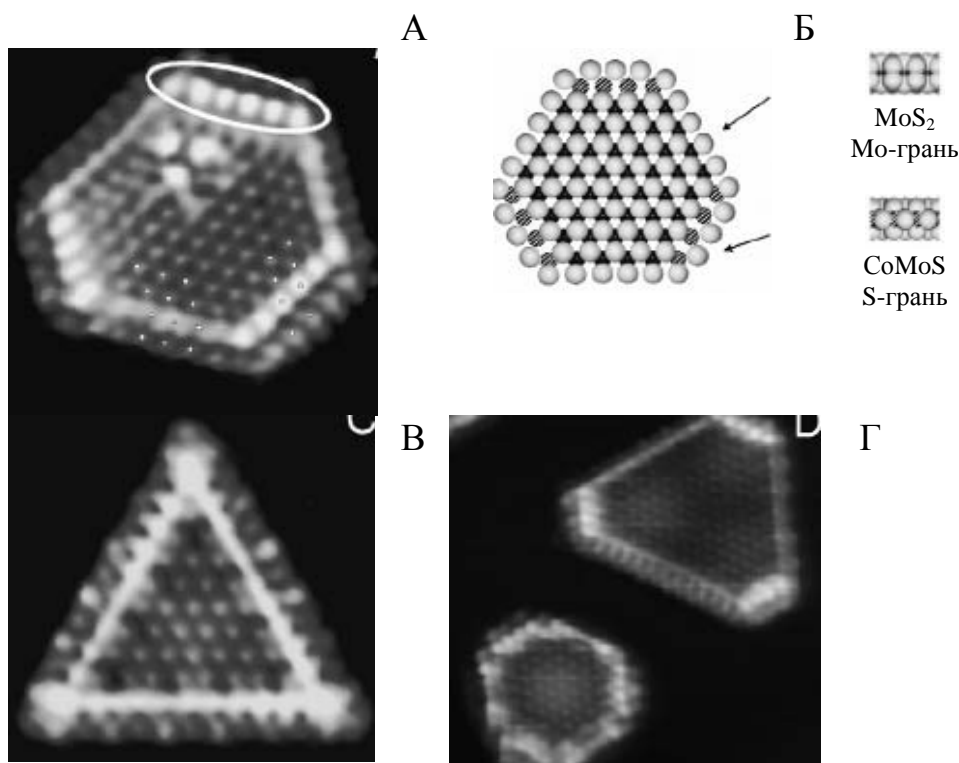


Рис. 2. Нанокластеры Co—Mo—S (а), MoS_2 (б) и Ni—Mo—S (в) [26]:

Сканирующая туннельная микроскопия; б — шариковая модель единичного слоя Co—Mo—S

стью координированные с серой центры со свойствами, подобными металлическим.

Адсорбция серосодержащих соединений и пути реакции

Представление о «бездефектном» гетерогенном катализе (А.Н. Старцев и сотрудники [21, 32, 51]) предполагает отсутствие анионных вакансий и участие в катализе «окклюдируемого» водорода.

Динамика активных центров и механизм реакции гидрообессеривания на сульфидных Co—Mo катализаторах, нанесенных на углерод или Al_2O_3 , исследованы В.М. Коганом и соавторами с применением радиоизотопных методик [52—57]. При изучении гидрогенолиза тиофена на сульфидированном Co—Mo/ Al_2O_3 катализаторе и MoS_2 , содержащих изотоп ^{35}S , показано, что в обоих случаях образование H_2S происходит с участием серы катализатора, которая замещается серой тиофена. Установлено, что на Co—Mo/ Al_2O_3 катализаторе находятся два типа сульфидной серы с различной реакционной способностью [52]. Авторами [58] подтверждено присутствие SH-групп в сульфидированных катализаторах. Предполагается, что SH-группы могут быть источником водорода в каталитическом цикле. Идея динамически создающихся активных центров получила подтверждение в [49].

Алифатические меркаптаны, сульфиды, дисульфиды легко вступают в реакции ГДС в присутствии водорода и катализатора, при этом гомолитически разрывается связь C—S, свободные валентности насыщаются водородом. Продуктами взаимодействия являются насыщенный углеводород и H_2S [59]. Соединения ряда тиофена — более устойчивые сераорганические соединения нефти, поэтому тиофен часто выбирают для исследований активности катализаторов в качестве модельного вещества.

Первые представления о механизме гидрогенолиза тиофена включали промежуточное образование тетрагидроотиофена [59, с. 285]. В качестве катализатора использовали MoS_3 , и образование тетрагидроотиофена было доказано экспериментально. Однако на катализаторах типа CoMo/ Al_2O_3 тетрагидроотиофен в продуктах реакции не был обнаружен.

На возможность разрыва связей C—S в тиофене в присутствии водорода без насыщения двух двойных связей указывалось ранее [59, с. 285]. Позднее С. Н. Амберг [60, 61] подтвердил предположение о расщеплении связи C—S с образованием бутадиена-1,3. Его результаты показывают, что гидрированное производное тиофена с незатронутыми C—S-связями (тетрагидроотиофен) дает продукты гидрообессеривания, отличные от тех, которые наблюдались для тиофена. Основанная на этих и других данных [42, 62, 63] схема реакции приведена в [15, с. 486].

Позднее в литературе обсуждались три маршрута реакции гидрогенолиза тиофена: 1) отрыв атома серы с

образованием сероводорода и бутадиена; 2) полное гидрирование тиофенового кольца с последующим разрывом связей C—S; 3) частичное гидрирование тиофена, отрыв атома серы в виде сероводорода, образование бутенов. Эти направления в виде единой схемы приведены Топсе в [7].

По результатам исследований с помощью СТМ сделан вывод [42, 62, 63], что ГДС тиофена может протекать по принципиально другому механизму. В частности, установлено активирование молекул тиофена путем присоединения водорода по одной из двойных связей с образованием углерод-центрированного 2-гидроотиофенового радикала. Маршруты реакции (гидрирование и прямая ГДС) обсуждаются Топсе и соавторами в [64]. Предполагается, что маршрут гидрирования через промежуточное образование углерод-центрированного 2-гидроотиофенового радикала и далее 2,5-дигидроотиофена с последующим разрывом связи S—C может произойти на равновесном Mo-ребре без создания координационно-ненасыщенных центров (рис. 3, нижняя часть схемы). Найдено также, что маршрут гидрирования может реализовываться и на S-ребре кристаллита (верхняя часть схемы на рис. 3). Однако в этом случае изначальная равновесная структура не активна, и для протекания реакции должны быть образованы сульфидные вакансии. Сульфидные вакансии на S-ребре являются также активными центрами для реализации маршрута прямой гидродесульфуризации. Этот маршрут также проходит через образование углерод-центрированного 2-гидроотиофенового радикала, но без получения 2,5-дигидроотиофена [65]. По существу, маршрут прямой ГДС включает в качестве промежуточных шагов стадии гидрирования и может быть назван прямым условно.

В продуктах ГДС бензтиофенов при повышенном давлении водорода кроме этилбензола был найден дигидробензтиофен [66]. Авторами было высказано предположение, что реакция протекает последовательно через образование дигидробензтиофена и этилбензола. В работе [67] утверждается, что единственным продуктом обессеривания бензтиофена является этилбензол. В противоположность ГДС бензтиофена, при обессеривании дибензтиофена обнаружены различные промежуточные продукты [15, с. 490]. Константа скорости реакции псевдопервого порядка для прямого гидродесульфирования составляет $2,8 \cdot 10^{-5}$, а для частичного гидрирования ароматического кольца в молекуле дибензтиофена — $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/(\text{кг кат. с})$.

В работах [68, 69] было изучено ГДС дибензтиофена и 4,6-диметилдибензтиофена (4,6-ДМДБТ) на сульфидированных NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$, CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$, и Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ катализаторах. Некоторые исследователи объясняли более низкую скорость обессеривания 4,6-ДМДБТ слабой адсорбционной способностью поверхности катализатора [70]. Другие объясняли это явление стерическими затруднениями со стороны метильных групп [71]. В работе [72] Т. Кабе нашел, что константы адсорбционного равновесия 4-метилдибензтиофена и 4,6-ДМДБТ

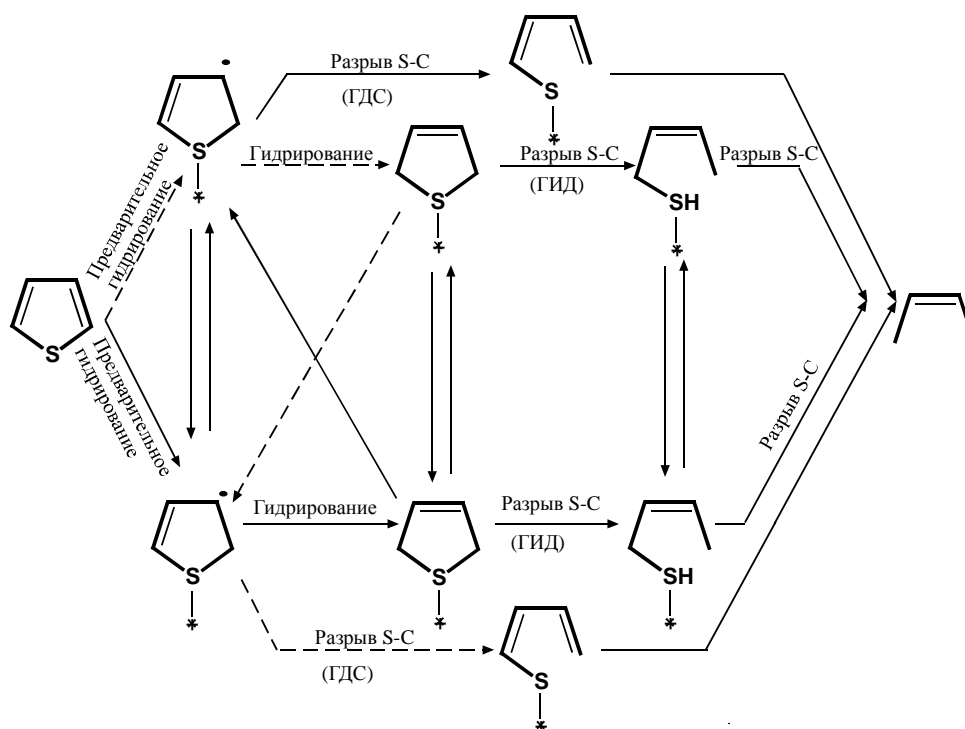


Рис. 3. Механизм гидрогенолиза тиофена [65]:

Пунктирные линии — медленные реакции; ГИД — маршрут гидрирования, ГДС — маршрут прямой гидродесульфурзации

были даже выше, чем для незамещенного дибензтиофена на $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

Было найдено [73], что при «якорной» адсорбции тиофена (σ -адсорбция) С—С-связи в тиофеновом цикле немного сильнее, в то время как С—S-связи наоборот существенно ослаблены по сравнению со свободным тиофеном. На основании этих фактов было сделано предположение, что разрыв С—S-связи происходит при адсорбции тиофена на координационно-ненасыщенном участке фазы MoS_2 через атом серы (σ -адсорбция). В [74] наблюдали увеличение прочности связи в ряду 4,6-ДМДБТ < 4-метилдобензтиофен < ДБТ < 2,8-ДМДБТ. Это полностью согласуется с результатами исследований [71, 72].

Квантохимические расчеты методом теории функционала плотности различных адсорбированных на сульфидных катализаторах конформаций дибензтиофенов показали, что адсорбционные свойства устойчивых молекул дибензтиофена и 4,6-ДМДБТ принципиально отличаются от адсорбционных свойств меньших по размерам молекул тиофена и бензтиофена [75]. Главная причина этого различия — наличие двух ароматических ядер в молекулах дибензтиофенов, что делает π -адсорбцию (плоскостную) более вероятной, по сравнению с «якорной». Показано, что метильные группы действительно препятствуют перпендикулярной σ -адсорбции 4,6-ДМДБТ, но практически не мешают плоской π -адсорбции этой ароматической молекулы.

Из анализа механизма реакций гидродесульфурзации тиофена и его производных — важнейших гетероа-

томных компонентов нефтяного сырья, удаление которых можно считать критичным при получении глубоководноочищенных дизельных топлив, вытекает значение стадий и маршрутов гидрирования. Выше было показано, что даже путь «прямой гидродесульфурзации» включает стадии гидрирования [65]. По мере усложнения молекул, при переходе к БТ, ДБТ и замещенным ДБТ (особенно 4,6-диалкилдибензтиофену) маршрут гидрирования, и, возможно, стадии гидрирования в маршруте «прямой гидродесульфурзации» приобретают все большее значение.

Модификация катализаторов $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Как было показано работами Топсе, высокоактивную фазу типа II можно получить путем сульфидирования при высоких температурах. Однако это не лучший путь создания таких структур, высокотемпературная обработка может привести к спеканию катализатора и потере важных краевых центров. Поэтому желательно найти альтернативный способ приготовления активных катализаторов, например, путем использования слабо взаимодействующих с активной фазой подложек типа углерода, а также введением добавок и комплексообразователей [26].

Углерод в качестве носителя в исследовательских работах используется давно, он дает хорошие результаты, но не применяется в промышленных катализаторах. Причиной этого является невозможность регенерации углеродных катализаторов обычным способом, путем окисления.

Одним из способов повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неор-

ганических модификаторов [26, 76, 77]. В качестве модифицирующих добавок предложено множество разнообразных соединений. Оптимальное содержание этих добавок в составе катализаторов определяется, как правило, эмпирически. Механизм действия промоторов далеко не всегда понятен и может быть предметом исследования для каждой конкретной добавки.

Часто в качестве модификатора предлагается фосфор [78]. Причины его промотирующего действия до конца не ясны, данные зачастую противоречивы. В работе [79] сообщается, что активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидродеазотировании повышается, но активность в ГДС повышается незначительно или снижается. Максимум активности при содержании фосфора 1%(масс.) отмечен в [80] и связывается только с изменением кислотности оксида алюминия при введении фосфорной кислоты. Сообщается [81], что фосфор способствует образованию сильных и средних кислотных центров и повышает дисперсность активной фазы. Часто встречающимся модификатором является бор [82—84]. В работе [85], напротив, найдено, что модификация носителя бором повышает кислотность катализатора, но не влияет на его активность в гидрообессеривании. В качестве модифи-

цирующей добавки упоминается Si [77, 86, 87]. Активность катализаторов $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ повышается при введении в состав катализаторов In [88], Sn [89—91], ZnO [92].

Зависимость активности от содержания модификатора очень часто проходит через максимум при определенном соотношении Мо/модификатор. Например, катализаторы $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавками 1,2%(масс.) Ga в реакции ГДС модельных молекул показали более высокую активность, чем $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [93]. Активность в ГДС тиафена на катализаторах $\text{Co—MoS}_2/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [82] снижается, если содержание бора выше 0,6%(масс.) (рис. 4).

В ряде работ [94—100] показано, что в присутствии добавок на поверхности катализаторов типа $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуются гетерополисоединения (ГПС). Авторы [94] считают, что при добавлении соединения фосфора в $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах образуется структура гетерополианиона. В процессе синтеза Ti—Mo катализаторов из парамolibдата аммония и TiO_2 на поверхности образуется Ti—Mo гетерополициклоты (ГПК) [96]. Образование ГПС происходит также на поверхности оксидных носителей (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) при нанесении Mo или W [94, 101]. Показано [97—100],

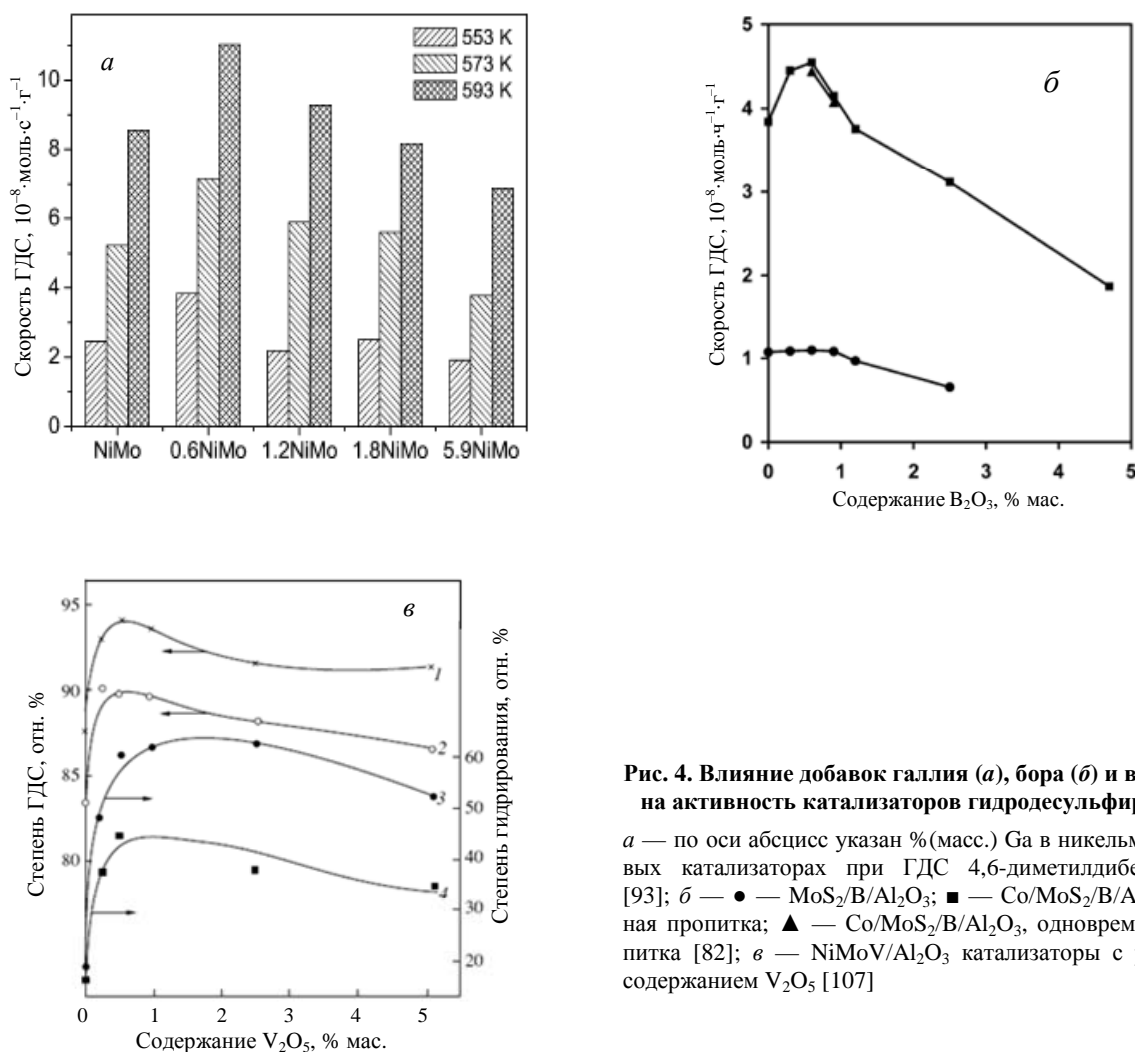


Рис. 4. Влияние добавок галлия (а), бора (б) и ванадия (в) на активность катализаторов гидроdesульфирования:

а — по оси абсцисс указан %(масс.) Ga в никельмолибденовых катализаторах при ГДС 4,6-диметилдibenзтиофена [93]; б — ● — $\text{MoS}_2/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$; ■ — $\text{Co}/\text{MoS}_2/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$, двойная пропитка; ▲ — $\text{Co}/\text{MoS}_2/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$, одновременная пропитка [82]; в — $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с различным содержанием V_2O_5 [107]

что молибден стабилизируется на поверхности оксида кремния в форме ГПК.

Одним из перспективных модификаторов для катализаторов гидроочистки является ванадий [103, 104]. Анализ патентной литературы [105] показывает, что ванадийсодержащие катализаторы используются для гидропереработки различного углеводородного сырья. Выполнено подробное исследование [105—112] каталитической активности модифицированных ванадием алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов в процессе гидроочистки различных дизельных фракций. Особенно резко ГДС и гидрирующая активность возрастают при содержании V_2O_5 в катализаторе от 0,25 до 1% (масс.). Мольное отношение MoO_3/V_2O_5 для самых активных образцов составляло около 12—13 (рис. 4).

Характер зависимости свойств катализаторов от содержания ванадия позволяет предположить, что введение ванадия также приводит к образованию гетерополисоединения 12-го ряда (далее VMo_{12}). Это предположение удовлетворительно объясняет полученные результаты по каталитической активности и прочности связи активных компонентов с носителем.

Для проверки предположения об образовании активного предшественника сульфидной фазы было синтезировано ванадий-молибденовое ГПС 12-го ряда — $(NH_4)_x[V(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$, из которого был приготовлен $NiMoV/Al_2O_3$ катализатор (табл. 3, катализатор № 3). Для сравнения был приготовлен $NiMoV/Al_2O_3$ катализатор с использованием $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и NH_4VO_3 (катализатор № 2), а также $NiMo/Al_2O_3$ (катализатор № 1). Содержание MoO_3 и NiO во всех трех катализаторах было одинаковым. Мольное отношение $Mo:V$ в катализаторах 2 и 3 было равно 12. Катализаторы были испытаны в процессе гидроочистки легкого газойля коксования. В табл. 3 приведены относительные ГДС и гидрирующая активности по отношению к би- и трициклическим ароматическим углеводородам, которые вычисляли как отношение степени ГДС и степени гидрирования на катализаторах № 2 и 3 к соответствующему показателю на катализаторе 1, активность которого при всех температурах принята за единицу. ГДС и гидрирующая активность катализатора № 3, приготовленного из гетерополикомплекса, максимальна. Минимальную активность проявил образец катализатора без до-

бавки ванадия. Установлено также, что добавки ванадия эффективны только в тех случаях, когда в процессе синтеза катализатора имеется возможность образования соединения молибдена и ванадия [111]. Составы и способы синтеза АНМ катализаторов с добавками ванадия для гидроочистки различных видов нефтяного сырья защищены авторскими свидетельствами и патентами [113—115].

По-видимому, образование ГПС молибдена (и, возможно, вольфрама) при введении большинства модифицирующих добавок в катализаторы гидроочистки — общая причина повышения их активности. Складывается гипотеза, что во всех катализаторах гидроочистки типа $Co(Ni)Mo(W)/\gamma-Al_2O_3$ (и на других оксидах), оксидный предшественник активных сульфидных фаз содержит Mo или W гетерополисоединения. Образование ГПС в той или иной степени происходит на гидротермальной стадии синтеза катализатора при непосредственном контакте атомов $Mo(W)$ и гетероэлемента. Роль гетероатома — комплексообразователя может играть атом подложки (Si , Al , Ti и др.) или модифицирующей добавки, в качестве которой могут использоваться различные элементы Периодической таблицы.

Применение ГПС для синтеза катализаторов гидроочистки

Применение гетерополисоединений Mo и W открывает новые возможности для синтеза катализаторов гидроочистки. В состав молекулы ГПС можно одновременно включить атомы основных активных компонентов (Mo или W) в виде лигандов, промоторов (Co или Ni) в виде внешнесферных катионов или комплексообразователей, модификаторов (P , Si , In , B , V , Sn , Zn , Ga и многих других элементов). Этот факт позволяет проводить пропитку носителя в одну стадию и серьезно упростить синтез катализаторов. Хорошая растворимость большинства гетерополисоединений дает возможность синтезировать катализаторы гидроочистки с высоким содержанием активных компонентов. При этом обеспечивается смешение компонентов на молекулярном уровне, точное регулирование их соотношения и электронного состояния. При адсорбции на поверхности носителя ГПС Mo и W сохраняют регулярную структуру [116]. Исследована активность $Co(Ni)Mo(W)/Al_2O_3$ ка-

Таблица 3

Активность катализаторов № 2 и 3 относительно катализатора № 1

Температура, °С	Степень гидродесульфирования		Степень гидрирования			
	катализатор № 2	катализатор № 3	Бициклические ароматические УВ		Трициклические ароматические УВ	
			кат. № 2	кат. № 3	кат. № 2	кат. № 3
340	1,2	1,4	1,1	1,9	1,2	1,7
360	1,1	1,3	1,4	2,3	1,1	1,5
390	1,1	1,2	1,2	1,6	1,2	1,3
410	1,0	1,1	1,1	1,4	0,9	1,1

Таблица 4

Состав и относительная ГДС активность катализаторов, приготовленных на основе ГПС Кеггина

№ катализатора	Соединение Mo или W, использованное для синтеза катализатора	Содержание, %(масс.)					Содержание в катализаторе после испытания, %(масс.)					Относительная активность			
		MoO ₃	WO ₃	NiO	V ₂ O ₅	кокс	сера	340 °С	360 °С	390 °С	410 °С				
I-1	ПМА + Ni	11,2	—	2,4	—	3,00	1,55	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
I-2	SiMo ₁₂ -ГПК + Ni	11,2	—	2,1	—	—	—	1,26	1,02	0,99	0,90	—	—		
I-3	PMo ₁₂ -ГПК + Ni	10,0	—	2,2	—	1,95	2,19	1,22	1,11	1,17	1,09	—	—		
I-4	PVMo ₁₁ -ГПК + Ni	10,7	—	2,5	0,49	1,70	2,54	1,35	1,27	1,28	1,06	—	—		
I-5	VMo ₁₂ -ГПС + Ni	11,3	—	2,2	0,41	—	—	1,41	1,28	1,19	1,09	—	—		
I-6	ПВА + ПМА + Ni	8,0	3,4	2,3	—	—	—	1,36	1,13	1,20	1,06	—	—		
I-7	SiW ₁₂ -ГПК + ПМА + Ni	8,0	3,5	2,2	—	—	—	1,40	1,15	1,25	1,08	—	—		
I-8	PW ₁₂ -ГПК + ПМА + Ni	8,0	3,1	2,4	—	—	—	1,57	1,38	1,21	1,09	—	—		

ПМА — парамolibдат аммония. ПВА — паравольфрамат аммония

катализаторов на основе ГПС Mo и W структуры Кеггина [105, 110, 117—121].

В табл. 4 приведены относительные ГДС активности таких катализаторов. Образцы NiMo/γ-Al₂O₃ катализаторов различаются только природой гетероатома в составе ГПС молибдена, использованного для синтеза катализатора. Для образца I-1 ГДС активность при всех температурах принята за единицу. Для остальных катализаторов относительная ГДС активность вычислялась как частное от деления степени ГДС для данного катализатора на степень ГДС для катализатора I-1 при каждой температуре. Наиболее значительное повышение активности наблюдается при использовании ГПС, содержащих ванадий, либо в качестве комплексообразователя (I-5, VMo₁₂-ГПС), либо в координационной сфере (I-4, PVMo₁₁-ГПК).

Активность катализаторов на основе ГПК Mo структуры Кеггина в гидрировании ПАУ приведена на рис. 5а. Максимальный эффект повышения активности имеет место, как и в случае гидродесульфирования, для образцов катализаторов I-4 и I-5. Катализатор на основе VMo₁₂-ГПС, при 340—390 °С проявляет в 1,5—2 раза более высокую гидрирующую активность, чем образец сравнения (I-1).

Катализаторы гидроочистки, в которых основным активным элементом является вольфрам, а не молибден, не получили распространения в промышленной практике. Поэтому нами была выбрана смешанная система, которая содержала оксиды молибдена и вольфрама, промотированные никелем, на носителе — оксиде алюминия. Характеристика NiMoW/Al₂O₃ катализаторов (образцы I-6, I-7, I-8) приведена в табл. 4.

Как ГДС, так и гидрирующая активность всех образцов с добавками вольфрама выше, чем у катализатора сравнения практически во всем интервале температур (табл. 4 и рис. 5б). Результаты гидрирования ПАУ не столь однозначны. Добавки вольфрама также во всех случаях повышают активность, но ПВА показывает лучшие результаты, чем SiW₁₂-ГПК, а PW₁₂-ГПК прояв-

ляет очень высокую активность только в области низких температур.

Защищены патентами катализаторы [92, 122, 123] и процессы гидроочистки дизельного топлива с использованием катализаторов на основе SiW₁₂ и SiMo₁₂ ГПК [124, 125]. В середине восьмидесятых годов прошлого века группой исследователей СГТУ под руководством Ю.В. Фомичева и А.Н. Логиновой разработан катализа-

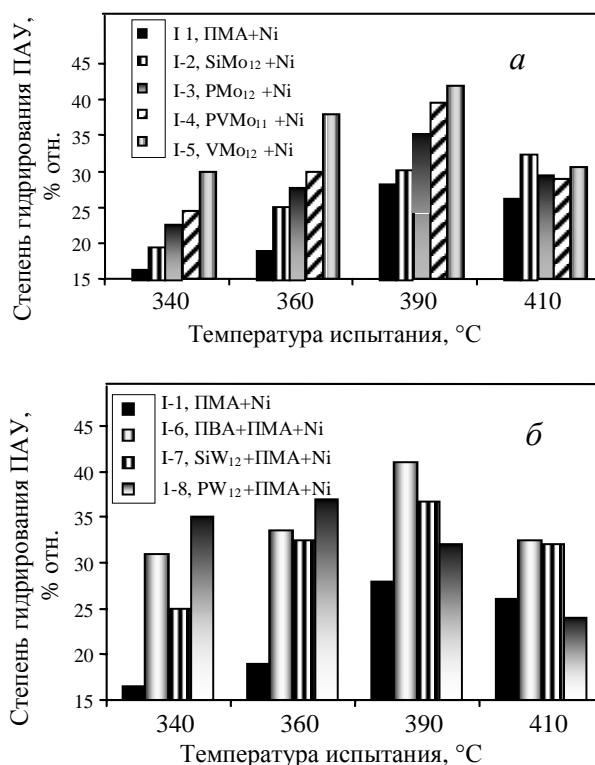


Рис. 5. Зависимость гидрирующей активности катализаторов от температуры:

а — катализаторы с добавками молибдена; б — с добавкой вольфрама

Номера катализаторов см. в табл. 4

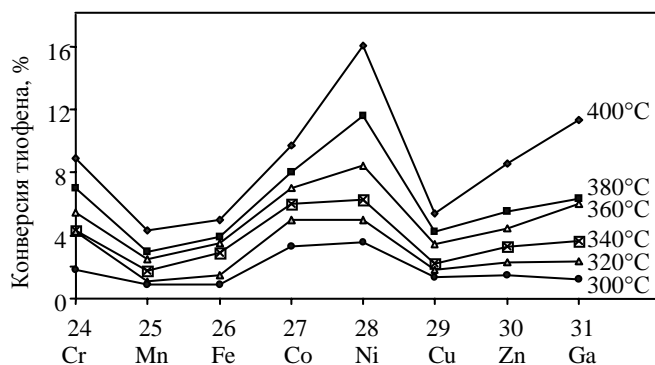


Рис. 6. Активность катализаторов NiXM₆(S)/γ-Al₂O₃ в гидрогенолизе тиофена:

тор гидроочистки масляного сырья, содержащий SiW₁₂-ГПК (ГР-24М), который использовался в промышленности.

Систематически исследована активность катализаторов на основе гетерополисиоцианидов Андерсона [117, 118, 121]: CrMo₆, MnMo₆, FeMo₆, CoMo₆, NiMo₆, CuMo₆, ZnMo₆, GaMo₆. Самая высокая ГДС активность наблюдается для катализаторов на основе ГПС с Ni, несколько меньшая — с Co, Cr, Zn и Ga (рис. 6). Минимальная активность наблюдается для катализаторов на основе ГПС с Mn и Cu. Полученные кривые могут быть частично объяснены расчетами Чианелли [36, 126, 127], который показал, что роль промотора заключается в увеличении или уменьшении числа электронов на антисвязывающей орбитали Mo в активной смешанной сульфидной фазе. Увеличение электронной плотности на атомах Mo приводит к ослаблению связи Mo—S активной фазы и к уменьшению энергетических затрат для образования активных центров. Это действительно наблюдается в случае Ni и Co. В случае элементов, оттягивающих электронную плотность от атома Mo (например, Cu), наблюдается обратный эффект с уменьшением активности катализатора.

Заключение

В проблеме катализа сульфидами переходных металлов многие вопросы можно считать решенными. Анализ механизмов реакций тиофена и его производных показывает повышение значения стадии гидрирования по мере усложнения молекул, т.е. при переходе к БТ, ДБТ и замещенным ДБТ (особенно 4,6-диалкилдибензтиофену). Как известно, гидрирование играет важную роль также в ходе гидродеазотирования. Особое значение имеет гидрирование ароматических углеводородов.

В литературе считается окончательно установленным значение фазы Co—Mo—S. Дискуссия идет о наличии многослойных структур типа Co—Mo—S, о роли бездефектных, так называемых металлических центров, о возможности сегрегации сульфидных фаз Co(Ni) и Mo. Обсуждается влияние ориентации монослоев Co—Mo—S на носителе.

Сульфидирование при высоких температурах может превратить фазу типа I в высокоактивную фазу типа II, однако, как отмечает Х. Топсе, это не лучший путь создания структур типа II. Поэтому желательно найти альтернативный процесс приготовления катализаторов, и это может быть введение добавок и комплексообразователей.

Формируется гипотеза, что во всех катализаторах гидроочистки типа Co(Ni)Mo(W) на оксидах алюминия, кремния, титана, циркония, оксидный предшественник активных сульфидных фаз содержит ГПС Mo или W. Образование ГПС происходит на гидротермальной стадии синтеза катализатора при наличии непосредственного контакта атомов Mo(W) и гетероэлемента и кислой среды. Роль гетероатома-комплексообразователя может играть атом подложки (Si, Al, Ti и др.) или модифицирующей добавки, в качестве которой могут выступать многочисленные элементы Периодической таблицы. По-видимому, общая причина повышения активности при введении большинства модифицирующих добавок в катализаторы гидроочистки — образование ГПС молибдена.

Отсюда следует вывод, что лучшим предшественником оксида молибдена (вольфрама) в составе катализаторов являются ГПС. Применение ГПС для синтеза катализаторов гидроочистки открывает новые возможности. В состав молекулы ГПС можно одновременно включить атомы основных активных компонентов (Mo или W), промоторов (Co или Ni) модификаторы (P, Si, In, B, V, Sn, Zn, Ga и многие другие элементы) в виде лигандов, внешнесферных катионов или комплексообразователей. Это в свою очередь позволяет проводить пропитку носителя в одну стадию, т.е. синтез катализаторов серьезно упрощается. Хорошая растворимость большинства гетерополиоксидов и ГПС дает возможность синтезировать катализаторы гидроочистки с высоким содержанием активных компонентов. При этом обеспечивается смешение компонентов на молекулярном уровне, точное регулирование соотношения компонентов и их электронного состояния. При адсорбции на поверхности носителя ГПС Mo и W сохраняют регулярную структуру.

Несмотря на детальную проработку многих вопросов катализа сульфидами нет полной картины генезиса катализаторов в ходе их приготовления, при пропитке, сушке, прокаливании, сульфидировании катализаторов, особенно это справедливо при использовании ГПС в качестве прекурсоров активных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parlevliet F., Eijsbouts S. Catal. Today, 2008, v. 130, p. 254—264.
2. Нефедов Б.К. Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 20—27.
3. Палмер Р.Е., Джонсон Дж. У. Нефтегазовые технологии, 2004, № 4, с. 46—47.
4. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000, 424 с.

5. Смирнов В.К., Ганцев В.А., Полункин Я.М. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 4, с. 38—42.
6. Чернышева Е.А., Усова Т.В., Измайкина А.И. Химия и технология топлив и масел, 2005, № 2, с. 44—46.
7. *Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* Hydrotreating catalysis. Science and technology, Eds J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis - Science and Technology Vol. 11. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996, 310 p.
8. Song C. Catal. Today, 2003, v. 86, p. 211—263.
9. *Breysse M., Djega-Mariadassou G., e.a.* Catal. Today, 2003, v. 84, p. 129—138.
10. *Stratiev D., Ivanov A., Jelyaskova M.* Erdöl Erdgas Köhle, 2004, № 4, OG. 188—192.
11. *Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T.* Fuel, 2000, v. 79, p. 843—849.
12. *Bataille F., Lemberton J.-L., Michaud P., Perot G., Vrinat M., Lemaire M., Schukz E., Breysse M., Kasztelan S.* J. Catal., 2000, v. 191, № 2, p. 409—422.
13. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Изв. ВУЗов Химия и хим. Технология, 2005, т. 48, № 10, с. 20—21.
14. Рабинович Г.Б., Дырин В.Г., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Томина Н.Н. Кинетика и катализ, 1988, т. 29, № 3, с. 759—762.
15. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981, 551 с.
16. *Topsøe H.* J. Catal., 2003, v. 216, p. 155—164.
17. *Leliveld R.G., Eijsbouts S.E.* Catal. Today, 2008, v. 130, p. 183—189.
18. Джайнер Р. Исследования нанесенных катализаторов методом протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения. В кн.: Методы исследования катализаторов. Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. М.: Мир, 1983. 304 с.
19. *Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S.* J. Catal., 1981, v. 68, p. 433—452.
20. *Bachelier J., Tulliette M.J., Duchet J.C., Cornet D.* Ibid., 1984, v. 87, № 2, p. 292—304.
21. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Академ. Изд-во «Гео», 2007, 206 с.
22. *Topsøe H., Candia R., Topsøe N.-Y., Clausen B.S.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1984, v. 93, p. 783—805.
23. *Clausen B.S., Lengeler B., Topsøe H.* Polyhedron, 1986, v. 5, № 1—2, p. 199—202.
24. *Polz J., Zeilinger H., Müller B., Knözinger H.* J. Catal., 1989, v. 120, p. 22—28.
25. *Lauritsen J.V., Helveg S., e.a.* Ibid., 2001, v. 197, № 1, p. 1—5.
26. *Topsøe H.* Appl. Catal. A, 2007, General 322, p. 3—8.
27. *Topsøe N.-Y., Topsøe H.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1981, v. 90, p. 1311—1318.
28. *Topsøe N.-Y., Topsøe H.* J. Catal., 1983, v. 84, I, № 2, p. 386—401.
29. *Lauritsen J.V., Kibsgaard J., e.a.* Ibid., 2007, v. 249, p. 220—233.
30. *Breysse M., Bennett B.A., Chadwick D., Vrinat M.* Bull. Soc. Chim. Belg., 1981, v. 90, p. 1271.
31. *Reinhoudt H.R., Troost R., e.a.* J. Catal., 2001, v. 203, № 2, p. 509—515.
32. Старцев А.Н. Успехи химии, 1992, № 61, с. 332—355.
33. *Topsøe H., Clausen B.S.* Catal. Rev.-Sci. Eng., 1984, v. 26, № 3—4, p. 395—420.
34. *Bouwens S.M.A.M., van Zon F.B.M., e.a.* J. Catal., 1994, v. 146, p. 375—393.
35. *Topsøe H., Clausen B.S.* Appl. Catal., 1986, v. 25, p. 273—293.
36. *Harris S., Chanelli R.R.* J. Catal., 1986, v. 98, № 1, p. 17—31.
37. *Yasuhiro A., Kosaku H., Hiromichi S.* Ibid., 2002, v. 207, p. 361.
38. *Carlsson A., Brorson M., Topsøe H.* J. Ibid., 2004, v. 227, p. 530.
39. *Iwata Y., Araki Y., Honna K., Miki Y., Sato K., Shimada H.* Catal. Today, 2001, v. 65, p. 335—341.
40. *Raybaud P., Hafner J., e.a.* J. Catal., 2000, v. 189, p. 129—146.
41. *Helveg S., Lauritsen J.V., e.a.* Phys. Rev. Lett., 2000, v. 84, № 5, p. 951—954.
42. *Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A.* J. Catal., 1969, v. 15, p. 163—173, 174—178, 179—189.
43. *Eijsbouts S.* Appl. Catal. A, 1997, v. 158, p. 53—92.
44. *de Beer V.H.F., van der Aalst M.F.M., Machiels C.F., Schuit G.C.A.* J. Catal., 1976, v. 43, № 1—3, p. 78—89.
45. *Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J.A.* Ibid., 1988, v. 112, p. 516.
46. Розанов В. В., Крылов О. В. Успехи химии, 1997, № 66 (2), с. 117—129.
47. *Byskov L.S., Hammer B., Norskov J., Clausen B.S., Topsøe H.* Catal. Lett., 1997, v. 47, p. 177—182.
48. *Hensen E.J.M., Brans H.J.A., e.a.* J. Catal., 2000, v. 192, № 1, p. 98—107.
49. *Thiollier A., Afanasiev P., e.a.* Ibid., 2001, v. 197, p. 58—67.
50. *Lauritsen J.V., Bollinger M.V., e.a.* Ibid., 2004, v. 221, p. 510—522.
51. Старцев А.Н., Захаров И.И. Успехи химии, 2003, т. 72, № 6, с. 579—601.
52. Исагулянц Г.В., Грейш А.А. и др. Кинетика и катализ, 1987, т. 28, № 3, с. 632—637.
53. Коган М.В., Парфенова Н.М., Газиев Р.Г., Рождественская Н.Н., Коршевец И.К. Там же, 2003, т. 44, № 4, с. 638—656.
54. *Kogan V. M., Gaziev R. G., Lee S. W., Rozhdstvenskaya N. N.* Appl. Catal. A: 2003, General 251, p. 187—198.
55. *Kogan V. M., Greish A. A., Isagulyants G. V.* Catal. Lett., 1990, v. 6, p. 157—162.
56. *Kogan V.M., Isagulyants G.V.* 4th Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis Sulfides. Doorn, The Netherlands, 13—17 may 2007, p. 71.
57. *Kogan V.M., Isagulyants G.V.* Catal. Today, 2008, v. 130, p. 243.
58. *Topsoe N.Y., Topsoe H.* J. Catal., 1993, v. 139, № 2, p. 641—651.
59. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973, с. 283.
60. *Kolboe S., Amberg C.H.* Can. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2623—2639.
61. *Desican P., Amberg C.H.* Ibid., 1964, v. 42, p. 843—850.
62. *Kwart H., Schuit G.C.A., Gates B.C.* J. Catal., 1980, v. 61, № 1, p. 128—134.
63. *Sauer N.N., Markel E.J., Schrader G.L., Angelici R.J.* Ibid., 1989, v. 117, p. 295.
64. *Besenbacher F., Brorson M., e.a.* Catalysis Today, 2008, v. 130, p. 86—96.
65. *Moses P. G., Hinnemann B., Topsøe H., Nørskov J. K.* J. Catal., 2007, v. 248, p. 188—203.
66. *Geneste P., Amblard P., Bonnet M., Graffin P.* Ibid., 1980, v. 61, p. 115—127.
67. *Kilanowski D.R., Gates B.C.* Ibid., 1980, v. 62, № 1, p. 70—78.
68. *Egorova M., Prins R.* Ibid., 2004, v. 225, p. 417—427.
69. *Li X., Wang A., Egorova M., Prins R.* Ibid., 2007, v. 250, p. 283.
70. *Houalla M., Broderick D.H., Sapre A.V., Nag N.K., Beer V.H.J., Gates B.C., Kwart H.* Ibid., 1980, v. 61, p. 523—527.
71. *Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M.* Ibid., 1997, v. 170, p. 29.
72. *Kabe T., Ishihara A., Zhang Q.* Appl. Catal. A, 1993, v. 97, L1—L9.
73. *Mills P., Korfann S., e.a.* J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 4418.
74. *Vecchi P.A., Ellern A., Angelici R.J.* J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 2064.

75. *Cristol S., Paul J.F., e.a.* J. Catal., 2004, v. 224, p. 138.
76. *Ирисова К.Н., Костромина Т.С., Нефедов Б.К.* Носители катализаторов гидроочистки на основе активной окиси алюминия. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983, 79 с.
77. *Ландау М.В., Нефедов Б.К.* Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985, 79 с.
78. *Миньар С., Жорж-Маршаль Н., Арле В., Касзтелан С.* Заявка 9912181/04 Россия.
79. *Sun M., Nicosia D., Prins R.* Catalysis Today, 2003, v. 86, p. 173.
80. *Fitz C.W., Rose H.F.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1983, v. 22, № 1, p. 40—44.
81. *Liu C., Zhao H., Yu Y.* Fuel Proc. Technol., 2004, v. 86, p. 449.
82. *Usman, Kubota T., Araki Y., Ishida K., Okamoto Y.* J. Catal., 2004 v. 227, p. 523—529.
83. *Jian M., Prins R.* Ibid., 1998, v. 179, № 1, p. 18—27.
84. *Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J.* Appl. Catal., A, 2006, General 301, p. 241—250.
85. *Lewandowski M., Sarbak Z.* Fuel., 2000, v. 79, № 5, p. 487—495.
86. *Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987.
87. *Чукин Г.Д., Сидельковская В.А., Сурин С.А., Нефедов Б.К.* Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 2, с. 502—505.
88. Патент РФ 1680304, опубл. 30.09.91, Бюл. № 36, 3 с.
89. Патент РФ № 1657226, опубл. 23.06.91, Бюл. № 23, 2 с.
90. Авт. свид. СССР № 1581375, опубл. 30.07.90, Бюл. № 28, 4 с.
91. Авт. свид. СССР № 1424863, опубл. 23.09.88, Бюл. № 35, 4 с.
92. Патент РФ № 2159672, опубл. 27.11.2000, Бюл. № 33 (II ч), 7 с.
93. *Altamirano E., Reyes J. A., Murrieta F., Vrinat M.* J. Catal., 2005, v. 235, p. 403—412.
94. *Okamoto Y., Gomi T., Mori Y., Imanaka T., Teranishi S.* React. Kinet. Catal. Lett., 1983, v. 22, № 3—4, p. 417—420.
95. *Atanasova P., Halachev T.* Appl. Catal., 1989, v. 48, p. 295.
96. *Goncharova O.I., Davydov A.A., e.a.* React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 20, № 1—2, p. 119—122.
97. *Kravets G.A., Shokhireva T.Kh., Anufrienko V.F., Yurieva T.M.* Ibid., 1982, v. 19, № 1—2, p. 85—89.
98. *Maksimov N.G., Anufrienko V.F., Yurieva T.M., Shokhireva T.Kh., Chumachenko N.N.* Ibid., 1980, v. 14, № 93, p. 98—107.
99. *Spojakina A.A., Kostova N.G., e.a.* Appl. Catal., 1988, v. 39, p. 333.
100. *Goncharova O.I., Boreskov G.K., e.a.* React. Kinet. Catal. Lett., 1981, v. 16, p. 349.
101. *Spojakina A., Damyanova S., Shopov D., Shokhireva T.Kh., Yurieva T.M.* Ibid., 1985, v. 27, № 2, p. 333—336.
102. *Devanneauks Y., Maurin J.* J. Catal., 1981, v. 69, № 1, p. 202—205.
103. *Берг Г.А., Хабибуллин С.Г.* Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия, 1986, 189 с.
104. *Rankel L.A., Rollman L.D.* Fuel, 1983, v. 62, № 1, p. 44—46.
105. *Томина Н.Н.* Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа, УНИ, 1990.
106. *Томина Н.Н., Логинова А.Н., Шарихина М.А.* Нефтехимия, 1989, № 29, с. 25—29.
107. *Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А., Жилкина Е.О., Шарихина М.А., Логинова А.Н.* Там же, 2004, т. 44, № 4, с. 274—277.
108. *Tomina N.N., Pimersin A.A., Nikul'shin P.A.* 4th Int. Symp. Mol. Asp. Cat. Sulf. The Netherlands, 2007, p. 49.
109. *Eremina Yu.V., Tomina N.N., Pimersin A.A., Nikul'shin P.A.* 4th Int. Symp. Mol. Asp. Cat. Sulf. The Netherlands, 2007, p. 65.
110. *Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А., Цветков В.С.* Изв. Самарского центра РАН. Химия и химическая технология, 2004, с. 215—223.
111. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В., Цветков В.С., Пильщиков В.А.* Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 2005, т. 48, № 10, с. 12—15.
112. *Плешакова Н.А., Шабалина Т.Н., Тыщенко В.А., Шейкина Н.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Китова М.В.* Наука и технологии в промышленности, 2005, № 4, с. 46—50.
113. Авт. свид. СССР № 1657227, опубл. 23.06.91, Бюл. № 23, 3 с.
114. Патент РФ № 1491564, опубл. 7.07.89, Бюл. № 25, 5 с.
115. Патент РФ № 1660284, зарег. 01.10.01.
116. *Cattaneo R., Weber T., Shido T., Prins R.* J. Catal., 2000, v. 191, № 1, p. 225—236.
117. *Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.* Нефтехимия, 2008, т. 48, № 2, с. 1—8.
118. *Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Там же, 2006, т. 46, № 5, с. 371—376.
119. *Tomina N.N., Pimersin A.A.* 4th Int. Symp. Mol. Asp. Cat. Sulf. The Netherlands, p. 81.
120. *Nikul'shin P.A., Tomina N.N., Pimersin A.A.* 4th Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis Sulfides. The Netherlands, p. 80.
121. *Никульшин П.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Изв. ВУЗов Химия и хим. Технология, 2007, т. 50 (9), с. 24—28.
122. Патент РФ № 2147255, опубл. 27.01.2000, Б.И. № 10, 6 с.
123. Патент РФ № 2096084, опубл. 20.11.97, Бюл. № 32 (II ч), 3 с.
124. Патент РФ № 2030444, опубл. 10.03.95, Б.И. № 7, 4 с.
125. Патент РФ № 2147597, опубл. 20.04.2000, Б.И. № 11, 7 с.
126. *Chianelli R.R., Berhault G., Raybaud P., Kasztelan S., Hafner J., Toulhoat H.* Appl. Catal. A., 2002, v. 227, p. 83.
127. *Chianelli R.R.* Oil and Gas Sci. and Technol., 2006, v. 61, p. 503.