

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



Наранов Евгений Русланович

**Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные  
катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент,  
профессор РАН  
Максимов Антон Львович

Москва - 2016

## Содержание

<b>1 Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>2 Литературный обзор.....</b>	<b>11</b>
2.1 Гидродеароматизация среднестиллятных фракций на сульфидных катализаторах .....	11
2.1.1 Традиционные катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций .....	13
2.1.2 Физико-химические и каталитические свойства сульфидных катализаторов, содержащих мезопористые материалы .....	16
2.1.3 Состав и структура активной фазы сульфидных катализаторов гидрирования.....	24
2.2 Микро-мезопористые алюмосиликаты: подходы к синтезу и каталитические свойства.....	28
2.2.1. Подходы к синтезу микро-мезопористых материалов.....	29
2.2.2 Мезоструктурирование цеолитов .....	31
2.2.3 Цеолитизация аморфных мезопористых материалов .....	40
2.2.4 Двойной темплатный синтез.....	44
2.2.5 Синтез в присутствии аммонийных темплатов .....	53
<b>3 Экспериментальная часть .....</b>	<b>59</b>
3.1 Характеристики исходных веществ и материалов .....	59
3.2 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(1) .....	61
3.3 Синтез микро-мезопористого материала BEA/SBA-15 .....	63
3.4 Синтез микро-мезопористого материала BEA/TUD .....	64
3.5 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(2) .....	64
3.6 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41(X) .....	66
3.7 Нанесение переходных металлов на микро-мезопористые носители .....	67
3.8 Формовка носителей катализаторов в виде экструдатов.....	68
3.9 Модельные смеси и углеводородные фракции для гидродеароматизации	68
3.10 Методика проведения каталитических экспериментов по гидродеароматизации в автоклаве .....	69

3.11 Методика проведения каталитических экспериментов по гидродеароматизации в проточном режиме.....	69
3.12 Анализ состава продуктов гидрирования методом ГЖХ .....	71
3.13 Анализ состава продуктов методом хроматомасс-спектрометрии .....	72
3.14 Определение содержания серы в продуктах .....	72
3.15 Определение содержания ароматических углеводородов в ЛГКК .....	73
3.16 Анализ тяжелых нефтяных остатков и продуктов их гидрирования .....	73
3.17 Методы исследования физико-химических характеристик микро-мезопористых материалов и катализаторов .....	74
<b>4 Обсуждение результатов.....</b>	<b>77</b>
4.1 Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористые материалы типа ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15 .....	79
4.1.1 Синтез и физико-химические характеристики микро-мезопористых материалов .....	79
4.1.2. Приготовление и исследование NiW-катализаторов на основе микро-мезопористых материалов .....	85
4.1.3 Каталитические свойства сульфидных катализаторов, содержащих микро-мезопористые материалы .....	94
4.2 Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористый материал типа ZSM-5/MCM-41.....	104
4.2.1. Синтез и физико-химические характеристики микро-мезопористых материалов типа ZSM-5/MCM-41(X).....	105
4.2.2 Приготовление и исследование катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X).....	113
4.2.3. Каталитические свойства сульфидных катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X).....	121
<b>5 Основные результаты и выводы .....</b>	<b>126</b>
<b>6 Список сокращений .....</b>	<b>128</b>
<b>7 Список литературы.....</b>	<b>129</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

С развитием вторичных процессов, увеличивающих глубину переработки нефти, в производство дизельных топлив в значительных количествах вовлекаются фракции, полученные при применении углубляющих процессов [1, 2]. В ряде таких процессов как каталитический крекинг, термический крекинг, замедленное коксование, висбрекинг и др. образуется значительное количество среднестиллятных фракций, характеризующихся высоким содержанием сернистых и ароматических соединений. С учетом жестких требований, предъявляемых к моторным топливам, необходимо облагораживание таких вторичных фракций с целью улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик конечных продуктов. Так, дизельное топливо Класса 5, согласно техническому регламенту таможенного союза, должно содержать не более 10 миллионной долей (м.д.) серы и не более 8 масс. % полициклических ароматических углеводородов [3]. Повышенное содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе приводит к значительному снижению его качества: появляется склонность к нагарообразованию, снижается цетановое число топлива. Ограничение содержания сернистых соединений связано, прежде всего, с экологическими требованиями, так как основными продуктами сгорания сернистых соединений в двигателях является токсичный диоксид серы. Удаление указанных соединений обеспечивается использованием комплекса гидропроцессов, в частности, гидрокрекинга, гидроочистки и гидродеароматизации [4], в основе которых лежит реакция гидрирования: в присутствии гетерогенных катализаторов моно- и полиароматические углеводороды превращаются в нафтены и алкилароматические соединения, а сера удаляется из системы в виде легколетучего сероводорода.

Для получения дизельного топлива Класса-5 в России в настоящее время используют гидрокрекинг вакуумного газойля и глубокую гидродеароматизацию среднестиллятных фракций. Процесс гидрокрекинга требует больших капиталовложений, так как проводится при высоких давлениях водорода чистотой

более 90% при температурах порядка 400°C, что ограничивает его широкое использование. Использование же традиционной гидроочистки средних дистиллятов позволяет снизить содержание серы до уровня 30-100 м.д. при незначительном снижении содержания ароматических углеводородов. Поэтому на ряде НПЗ дополнительно используется процесс глубокой гидродеароматизации для снижения содержания ароматических углеводородов, который представляет собой, как правило, двухстадийную переработку, в результате которой получают высококачественное дизельное топливо с содержанием серы менее 10 м.д. и содержанием полициклических ароматических углеводородов менее 5 масс. % [4, 5].

Катализаторы рассматриваемых гидропроцессов представляют собой, как правило, сульфиды переходных металлов Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, нанесенные на пористый носитель, обладающий кислотными свойствами. В качестве такого компонента для катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций используют, как правило, гамма-оксид алюминия с добавками микропористых кристаллических алюмосиликатов (цеолитов). Цеолиты, в отличие от оксида алюминия, характеризуются высоким содержанием сильных кислотных центров, катализирующих протекание таких процессов как изомеризация, гидрогенолиз и др. Кислотный компонент играет важную роль в процессе, поскольку протекание указанных процессов может положительно сказываться на качестве получаемых продуктов благодаря смещению равновесия реакции гидрирования и увеличению цетанового числа продуктов за счет реакции гидродециклизации. Однако использование цеолитов может приводить к диффузионным ограничениям из-за небольшого диаметра пор, как правило, не превышающих 1 нм. Кроме того, сильные кислотные центры цеолитов могут приводить к образованию значительных количеств газообразных и легких продуктов, снижая выход целевых фракций. Альтернативой цеолитам могут служить мезопористые материалы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью (до 1200 м<sup>2</sup>/г), узким распределением пор по размерам (2-50 нм), а также возможностью управления структурными характеристиками на стадии синтеза [6]. Основные их

недостатки – низкая кислотность и меньшая стабильность по сравнению с цеолитами. Поэтому разработка высокоэффективных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций, в которых бы сочетались преимущества мезопористых материалов и цеолитов является актуальной задачей.

Одним из перспективных путей ее решения может быть использование микро-мезопористых материалов как кислотных компонентов. Данные материалы представляют собой пористые композиции, обладающие двухуровневой системой пор – микропористой (до 2 нм) и мезопористой (от 2 до 50 нм). Диффузия молекул к активным центрам катализатора на основе таких носителей протекает легче, чем для цеолитов, а кристаллическая природа материалов придает им большую стабильность и кислотность по сравнению с мезопористыми материалами [7–9]. В настоящее время получен целый спектр таких материалов (ZSM-5/MCM-41, BEA/SBA-15, MOR/MCM-41, Y/MCM-48 и др.), при этом катализаторы на их основе демонстрируют большую стабильность и активность в ряде кислотнокатализируемых реакций, таких как изомеризация, крекинг, и др., чем их мезопористые и микропористые аналоги. В то же время информация об их применении в гидродеароматизации дизельных фракций практически отсутствует. Использование катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций на основе таких материалов позволит дополнительно получить продукты гидродециклизации диароматических и триароматических углеводородов, имеющих высокие цетановые числа, что является важным условием получения высококачественного дизельного топлива.

### **Цели и задачи**

Целью настоящей работы является разработка новых микро-мезопористых NiW-катализаторов гидродеароматизации и изучение закономерностей гидропревращения ароматических углеводородов и сернистых соединений в модельных смесях и в дизельных фракциях на микро-мезопористых никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах.

Для достижения этой цели в работе предполагалось решить следующие задачи:

- 1) Получить микро-мезопористые материалы различными методами и сульфидные катализаторы на их основе; исследовать особенности строения и свойств материалов и катализаторов комплексом физико-химических методов анализа.
- 2) Исследовать закономерности гидрирования на полученных сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые материалы, смесей, моделирующих состав среднестиллятных фракций.
- 3) Изучить возможность применения разработанных катализаторов для гидродеароматизации дизельных фракций с высоким содержанием ароматических углеводородов, таких как метилнафталиновая фракция и фракция легкого газойля каталитического крекинга.

### **Научная новизна**

Впервые на основе микро-мезопористых материалов различных типов получены эффективные Ni-W сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций. Установлено, что микро-мезопористые материалы, синтезированные двойным темплатным синтезом, являются перспективными кислотными компонентами катализаторов гидродеароматизации благодаря развитой мезопористой поверхности и регулируемым кислотным свойствам. Показано, что использование микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41, обладающего высокой кислотностью и высокой кристалличностью, в качестве кислотного компонента сульфидных катализаторов приводит к высоким выходам продуктов гидродециклизации, что является важным условием для получения высококачественного дизельного топлива. Предложен катализатор состава Ni-W/ZSM-5/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гидродеароматизации дизельных фракций в проточной системе. Использование данного катализатора в гидродеароматизации фракции легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), содержащего 3500 м.д. серы, 28 масс.% моноароматических углеводородов, 24 масс.% диароматических углеводородов и 3,5 масс.% полиароматических углеводородов, позволяет снизить суммарное содержание ди- и полиароматических

углеводородов до 7,4 масс. %, что соответствует требованиям, предъявляемым к дизельному топливу Класса 5, а также втрое снизить содержание серы.

### **Практическая значимость работы**

Изучено влияние типа микро-мезопористого кислотного компонента в катализаторе на глубину гидродеароматизации модельных смесей и метилнафталиновой фракции.

На основе проведенных исследований разработан высокоэффективный катализатор, содержащий микро-мезопористый материал в качестве кислотного компонента, что позволяет значительно снизить содержание ароматических и сернистых соединений в дизельных фракциях, при этом в процессе гидродеароматизации, наряду с продуктами гидрирования, образуются углеводороды с раскрытием одного ароматического кольца.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Принципы выбора варианта синтеза микро-мезопористых материалов как носителей для получения сульфидных катализаторов гидрирования
- Закономерности превращения модельных ароматических углеводородов и легкого газойля каталитического крекинга на никель-вольфрамовых катализаторах на основе микро-мезопористых материалов различного строения в процессе гидродеароматизации.
- Особенности влияния свойств микро-мезопористого носителя на активность и селективность катализаторов в гидродеароматизации и гидродециклизации

### **Личный вклад автора**

Автор лично выполнял все приведенные в работе синтезы микро-мезопористых материалов и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты и самостоятельно обрабатывал полученные результаты. Автор принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в научных конференциях.



## Степень достоверности и апробация результатов

Строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), ИК-спектроскопией, ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ , термопрограммируемой десорбцией аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), растровой электронной микроскопией (РЭМ), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом. Каталитические эксперименты проводили в автоклаве и на лабораторной проточной установке. Продукты гидрирования нефтяного сырья анализировали методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газожидкостной хроматографии (ГЖХ), газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Основные результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях: XI конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 16-19 сентября 2014 г.), II Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ-2014" (Самара, 2-5 октября 2014 г.), Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 16-18 июня 2015 г.), XII Европейский конгресс по катализу «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (Казань, Россия, 30 августа – 4 сентября 2015 г.), Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Сербия, Белград, 2016 г.), Международная конференция «Faraday Discussion: Designing New Heterogeneous Catalysts» (Лондон, 4-6 апреля 2016).

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

## **Объём и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 32 таблицы. Список литературы включает 119 наименований.

*Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Максимова А.Л. за интерес к работе и помощь в постановке задач, Садовникову А.А. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), Голубничему А.А. (ВНИИИМ им. А.А. Бочвара) и Иванову А.О. (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за помощь в проведении физико-химических исследований носителей и катализаторов. Особую признательность автор выражает д.х.н., проф. Караханову Э.А. за постоянную поддержку и внимание к работе. Автор также выражает благодарность компании Haldor Topsøe A/S за стипендиальную программу для аспирантов, работающих в области катализа, и всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.*

*Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0074).*

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 2.1 Гидродеароматизация среднестиллятных фракций на сульфидных катализаторах

Одной из важнейших задач современной нефтепереработки является получение высококачественных моторных топлив и масел, так как требования, предъявляемые к их качеству, ужесточаются последние два десятилетия [1, 2]. Указанное ограничение связано с тем, что повышенное содержание ароматических углеводородов ухудшает экологические и технологические характеристик топлив: увеличивается склонность к нагарообразованию, повышаются выбросы твердых частиц в атмосферу. Кроме того, ароматические соединения обладают высокой токсичностью. В связи с этим при получении высококачественных дизельных топлив используются такие процессы, как гидроочистка, гидродеароматизация и гидрокрекинг [1, 10–14]. Указанные процессы позволяют значительно снижать содержание сернистых соединений. Типичные параметры данных гидропроцессов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры промышленных гидропроцессов [4, 5]

Параметры процесса	Гидроочистка средних дистиллятов	Гидродеароматизация средних дистиллятов		Гидрокрекинг вакуумного газойля
		1 стадия	2 стадия	
Температура, °С	320-420	340-380	260-300	340-460
Давление, атм.	30-70	50-70	50-70	50-300
Массовый расход сырья, ч <sup>-1</sup>	1-4	1-4	1-2	0,3-1,7
Кратность циркуляции ВСГ, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	200-600	300-400	-	500-2000
Концентрация Н <sub>2</sub> в ВСГ, об. %	75-90	75-90	85-90	>90
Катализаторы	CoMo, NiMo на $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ цеолиты)	CoMo, NiMo на $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ цеолиты)	Pt, Pd на $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo, NiW, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ цеолиты)

Выполнение комплекса требований, сопутствующих европейским стандартам EN 590 по сере (10 м.д.), включая требования к содержанию полиароматических углеводородов (не более 8 масс. %), плотности, температуре выкипания 95% об. фракции и цетановому числу, является более трудной задачей по сравнению с выполнением требования только по содержанию серы, поскольку традиционные алюмокобальтмолибденовые катализаторы гидроочистки дизельных фракций незначительно снижают содержание ароматических соединений [1, 15].

В качестве основных компонентов дизельных фракций используются прямогонные дизельные фракции, а также дизельные фракции вторичных процессов, такие как легкий газойль каталитического крекинга, газойль термического крекинга и другие, содержащие значительное количество ароматических и сернистых соединений [2]. Больше всего ароматических соединений содержится в легком газойле каталитического крекинга (ЛГКК) и в газойле термического крекинга. Так, содержание моно- и полиароматических соединений в легком газойле каталитического крекинга может достигать, в зависимости от состава исходного сырья, 50 об. % и более [11]. Следует отметить, что ароматические углеводороды обладают самыми низкими цетановыми числами. В частности, цетановое число 1-метилнафталина принято за «ноль», поэтому снижение содержания ароматических соединений приводит к значительному увеличению цетанового числа дизельной фракции, что улучшает эксплуатационные характеристики топлив.

В первой части литературного обзора рассмотрены существующие каталитические системы для гидродеароматизации дизельных фракций, проанализированы данные о влиянии мезопористого кислотного компонента в сульфидных катализаторах на их активность в гидрировании модельных соединений, рассмотрено влияние морфологии и структуры активной фазы сульфидов на каталитическую активность. Во второй части литературного обзора приведена классификация подходов к синтезу микро-мезопористых материалов и

рассмотрены физико-химические характеристики полученных композиций, а также проанализирована их каталитическая активность в кислотном катализе.

### 2.1.1 Традиционные катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций

Традиционными катализаторами процессов, используемых для улучшения свойств средних дистиллятов (гидрооблагораживание, гидроочистка, гидродеароматизация), являются алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельвольфрамовые системы, показывающие высокую эффективность в снижении содержания сернистых соединений [11]. В таблице 2 приведены результаты по снижению содержания ароматических соединений в среднедистиллятных фракциях на промышленных катализаторах. Приведенные данные свидетельствуют о том, что низкое содержание ароматических соединений в дизельных фракциях достигается одностадийной гидроочисткой на Ni-Mo и Ni-W катализаторах только при низких значениях объемных скоростей подачи сырья – «Liquid hourly space velocity» (LHSV) и высоких давлениях водорода. Авторы отмечают, что при высоких значениях LHSV ( $>2 \text{ ч}^{-1}$ ) и низких температурах ( $<350^\circ\text{C}$ ) содержание моноароматических углеводородов в продуктах гидроочистки будет намного выше, чем в исходной фракции за счет гидрирования диароматических углеводородов до моноароматических.

Таблица 2 – Влияние условий проведения гидроочистки средних дистиллятов на глубину деароматизации [11]

Катализатор	Сырье	P(H <sub>2</sub> ), МПа	T, °C	LHSV, ч <sup>-1</sup>	Содержание ароматических соединений, масс. %	
					в сырье	в продукте
Ni-Mo	Атм.ГО*	6,5	-	-	26,7	10
Ni-Mo	Атм.ГО	8,5	-	-	26,7	5
Ni-Mo	Сред. Дист.	10	-	-	39,2	10
Ni-W	ЛГКК	6,5	371	2	81	75
Ni-W	Сред. дист	17	380	0,75	24,8	3,1
Co-Mo	ЛГКК	3,5	368	2	70,9	70,2
Co-Mo	Атм.ГО/ЛГКК	3,0	322	0,9	26,5	24

\*атмосферный газойль

В последнее время все больше внимания уделяется новым каталитическим системам, позволяющим также значительно снижать содержание ароматических соединений. Так, например, процесс гидрокрекинга при высоких парциальных давлениях водорода на Ni-Mo и Ni-W катализаторах, содержащих различные цеолиты, позволяет получать продукты, удовлетворяющие жестким экологическим требованиям [16–18]. Данный метод требует значительных капиталовложений, кроме того, использование цеолитсодержащих катализаторов может приводить к образованию газообразных продуктов, вследствие влияния сильных кислотных центров цеолитов, что будет снижать выход целевых фракций. Для получения дизельных топлив с низким содержанием ароматических и сернистых соединений были разработаны двухстадийные процессы облагораживания фракций вторичных процессов: на первой стадии фракция подвергается гидроочистке на никельмолибденовых или кобальтмолибденовых сульфидных катализаторах при 340-380°C и давлении от 50 до 70 атм., в результате чего содержание ароматических углеводородов снижается до 20-30 масс.%, а содержание серы – до 30-100 м.д. На второй стадии гидроочищенное сырье подвергается глубокой деароматизации на катализаторах, содержащих благородные металлы [11, 19]. В качестве носителей для указанных катализаторов используются, как правило, цеолиты различных типов со связующим компонентом. В качестве последнего используется, как правило, бемит, состав которого можно представить как  $AlO(OH) \cdot n H_2O$ . Вторая стадия проводится при температурах от 260 до 300°C и давлении до 70 атм.; получаемые дизельные фракции содержат 5-10 ppm серы и менее 10 масс.% ароматических соединений. Так, компании Lummus и Criterion предлагают двухстадийное гидрирование дизельных фракций при средних давлениях (50-70 атм.) и температурах 260-400°C с использованием на второй стадии катализаторов на основе благородных металлов (Pt-Pd) [19–22]. На первой стадии в присутствии сульфидных катализаторов происходит удаление гетероатомных соединений, являющихся каталитическими ядами катализаторов второй ступени, и частичное гидрирование ароматических соединений, а на второй стадии происходит глубокая

деароматизация и глубокое обессеривание. Катализаторы первой и второй стадии также содержат  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками цеолита Y (Mordenite, USY – ультрастабильный цеолит Y и др.).

Ароматические углеводороды, содержащиеся в дизельных фракциях, представлены, как правило, моно- и диароматическими соединениями. Подавляющее количество моноароматических соединений – алкилбензолы, содержащие алкильные заместители с суммарным содержанием атомов углерода от пяти и выше, а также производные тетралина. Диароматические углеводороды средних дистиллятов представлены, в основном, гомологами нафталина. Полиароматические соединения представлены антраценом и фенантроном [11]. Как уже было сказано выше, на первой стадии двухстадийного гидрирования (гидродеароматизации) происходит частичное гидрирование ароматических углеводородов. В условиях  $T=340-400^\circ\text{C}$  и парциального давления водорода 40-70 атм. происходит, главным образом, гидрирование ди- и полиароматических соединений до моноароматических, при этом в продуктах наблюдается рост содержания бензоциклопарафинов и бензобициклопарафинов, поскольку скорость гидрирования полиароматических соединений до моноароматических выше скорости гидрирования моноароматических соединений до насыщенных соединений [23, 24]. Поэтому на второй стадии используют активные в гидрировании ароматических углеводородов катализаторы, содержащие благородные металлы, которые позволяют снижать общее содержание ароматических углеводородов.

Стоит отметить, что реакция гидродециклизации – селективное раскрытие одного из колец полиароматических углеводородов в процессе гидрирования, значительно увеличивающая цетановое число дизельной фракции, практически не протекает в условиях двухстадийной гидродеароматизации, так как использование цеолитсодержащих катализаторов приводит к гидрогенолизу – неселективной деструкции углеводородов, приводящей к получению продуктов крекинга, в том числе газообразных продуктов. Данный факт также объясняется воздействием сильных кислотных центров цеолита, приводящих к крекингу

углеводородов, а также диффузионными осложнениями, в силу чего время контакта молекул с кислотными центрами цеолита является достаточным для протекания побочных процессов [25, 26]. Именно этот недостаток играет негативную роль в использовании цеолитов в промышленных процессах [27]. Кроме того, в литературе имеются немногочисленные данные о гидродециклизации на сульфидных катализаторах, в то время как исследования селективного гидрогенолиза на катализаторах типа  $Me/Al_2O_3$ , где  $Me$  – Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, описаны во многих работах [28, 29].

В связи с тем, что катализаторы глубокой деароматизации на основе благородных металлов чрезвычайно чувствительны к присутствию серы в сырье, а также к компонентному составу сырья, актуальной задачей нефтепереработки является поиск сульфидных катализаторов, позволяющих наиболее эффективно проводить предварительную деароматизацию и обессеривание средних дистиллятов. На наш взгляд, в качестве компонентов таких катализаторов перспективно использование структурированных мезопористых и микро-мезопористых алюмосиликатов, выполняющих роль кислотных компонентов.

### **2.1.2 Физико-химические и каталитические свойства сульфидных катализаторов, содержащих мезопористые материалы**

Мезопористые алюмосиликаты привлекают пристальное внимание исследователей как компоненты катализаторов для различных реакций (рисунок 1) [30, 31]. Особый интерес указанные материалы представляют как компоненты катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Это связано с тем, что размер их пор составляет, согласно номенклатуре IUPAC, от 20 до 500 Å [32]. Следовательно, материалы, являясь крупнопористыми аморфными аналогами цеолитов, имеют поры, размер которых превышает размер молекул большинства веществ, входящих в состав нефтяного сырья.



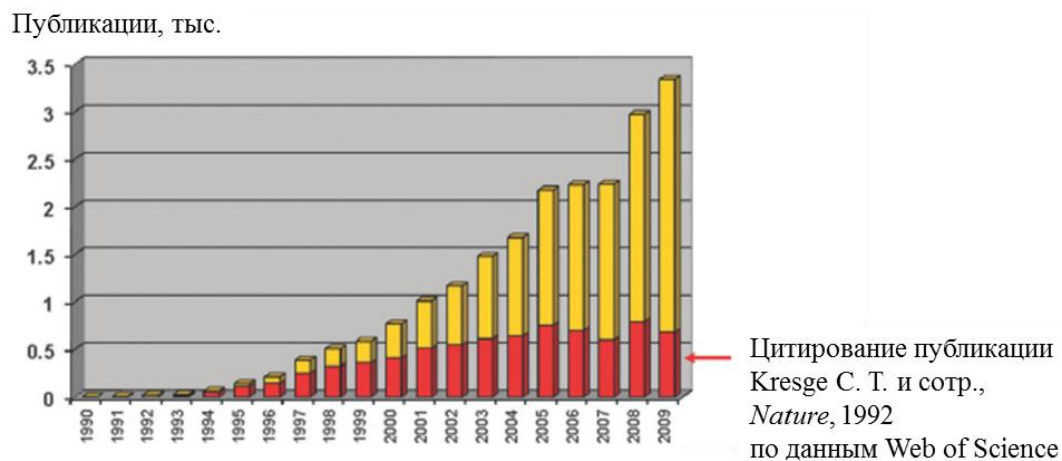


Рисунок 1 – Рост числа публикаций по мезопористым материалам и цитирования первой публикации, Kresge С.Т., Nature, 1992 [30].

Первые работы, в которых сообщалось о получении структурированных мезопористых материалов, были опубликованы в 1992 г. сотрудниками фирмы Mobil [30, 33]. Они предложили использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) - соли алкилтриметиламмония - в качестве темплатов (структурирующих агентов), вокруг мицелл которых в растворе происходит формирование структуры материалов. Механизм синтеза таких материалов был назван «liquid crystal templating» (LCT). В зависимости от условий синтеза в были получены мезопористые алюмосиликаты и оксид кремния с размером пор от 15 до 100 Å. Новый класс цеолитоподобных материалов был назван авторами M41S, а силикаты и алюмосиликаты, имеющие гексагональную структуру - MCM-41 (MCM - Mobil Composition of Matter). На микрофотографиях этих материалов видны регулярно расположенные поры с гексагональной упаковкой (рисунок 2).

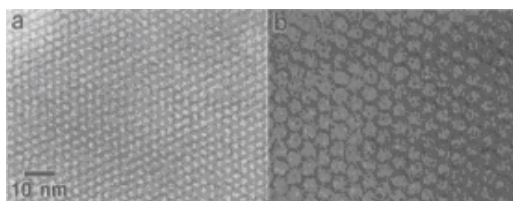


Рисунок 2 – Микрофотография просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) мезопористого материала MCM-41, имеющего поры 20 Å (a) и 40 Å (b) [33].

Большинство подходов к синтезу мезопористых материалов ограничивается использованием ПАВ в качестве структурообразующего агента, вокруг которого формируются мезопористые гидроксиды из неорганических прекурсоров (рисунок 3). Однако существуют и бестемплатные подходы, такие как мезоструктурирование наноблоков и получение нанотрубок интеркаляцией различных агентов в слоистую структуру [5, 6].

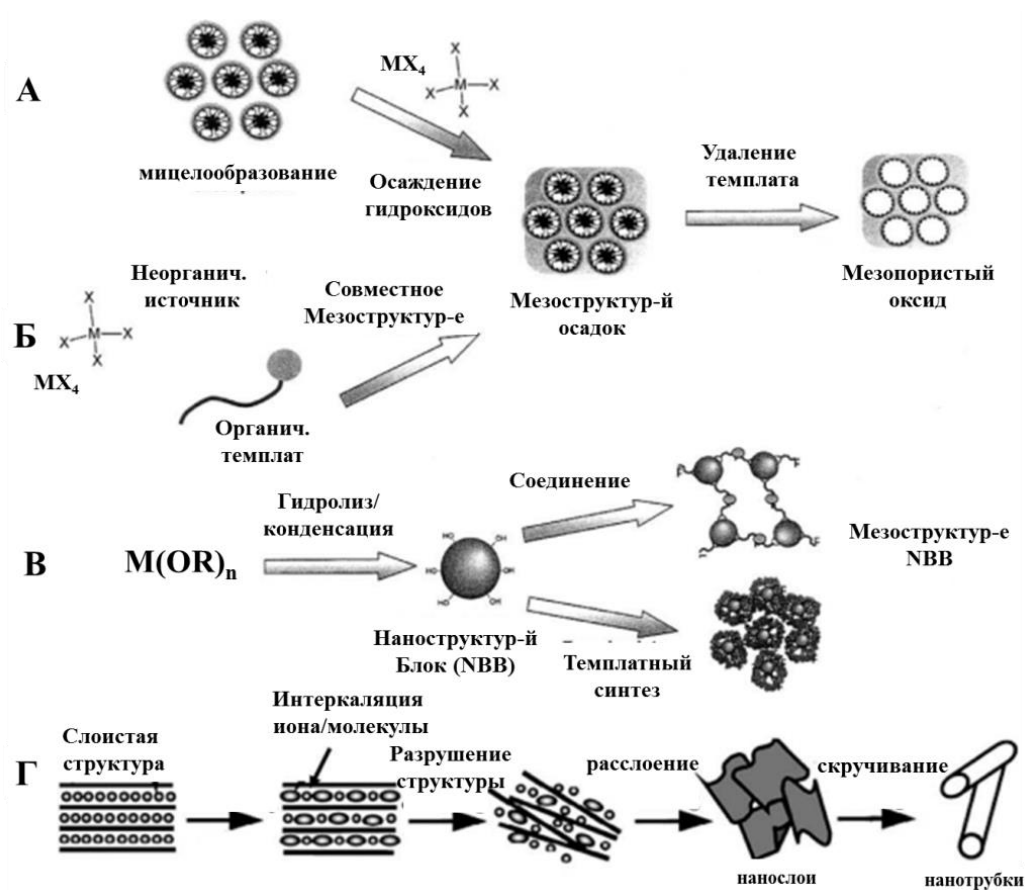


Рисунок 3 – Схематичное представление подходов к синтезу мезопористых материалов. А – «liquid crystal templating», Б – совместное мезоструктурирование, В – мезоструктурирование наноблоков, Г – Получение нанотрубок (для  $\text{TiO}_2$ ) [6]

После открытия мезопористых материалов в 1992 году, материалы типа Al-MCM-41 были протестированы в качестве носителей для катализаторов гидроочистки дизельных фракций и тяжелых нефтяных остатков [36, 36–39]. Гидрирование сернистых соединений, присутствующих в дизельных фракциях, на Co-Mo сульфидных катализаторах, содержащих Al-MCM-41 в качестве кислотного компонента показало, что данные системы проявляют бóльшую

активность, чем коммерческие Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы [36, 40–42]. Так, в работе [42] авторы исследуют гидроочистку ЛГКК на катализаторах типа Co-Mo/MCM-41 и коммерческом Co-Mo катализаторе C-344. Отмечается, что сера в исследуемой фракции находится преимущественно в производных БТ и ДБТ, содержание серы в виде производных ДБТ составило 43,2 масс. %. Результаты гидроочистки ЛГКК показали, что активность катализатора, содержащего мезопористый Al-MCM-41, превышает активность коммерческого C-344 за счет, как полагают авторы, своей пористой структуры и более высокой кислотности (таблица 3).

*Таблица 3 – Распределение серы в производных ДБТ до и после гидроочистки на разных катализаторах [42]*

Сернистое соединение	Содержание, масс. %		
	Исх. ЛГКК	Co-Mo/MCM-41	C-344
Всего серы	100,0 (21900 ppm)	-	-
ДБТ	11,9	1,3	2,8
МДБТ	16,0	3,9	5,2
ДМДБТ	15,1	7,9	10,9

Наличие полициклических ароматических углеводородов во всех потенциальных видах сырья свидетельствует о необходимости совместного решения проблемы по глубокому гидрообессериванию и гидрированию. Селективное гидрирование полициклических ароматических углеводородов до моноароматических позволяет повысить цетановое число на несколько пунктов (рисунок 4). Раскрытие одного из колец позволяет повысить цетановое число более чем на 30 пунктов [25], поэтому авторы данной работы отмечают, что для получения высококачественного дизельного топлива селективное раскрытие одного из колец производных нафталина является важным условием.

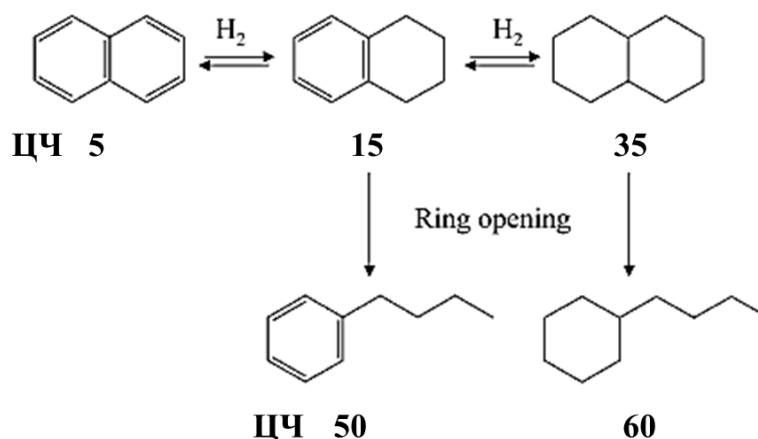


Рисунок 4 – Цетановые числа нафталина, продуктов его гидрирования и раскрытия кольца [25]

В работе [43] исследовали гидрирование дибензотиофена на сульфидных Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W катализаторах, содержащих мезопористый Zr-MCM-41. Результаты показали, что наиболее активным в гидрообессеривании является катализатор Ni-W/Zr-MCM-41, причем селективность по циклогексилбензолу промотированных никелем катализаторов достигает 20%, что говорит о высокой гидрирующей активности Ni-Mo и Ni-W катализаторов. В то время как относительно высокая селективность по дифенилу наблюдается в случае Co-Mo и Co-W катализаторов.

Авторы [44, 45] провели серию экспериментов по гидрообессериванию на Ni/MCM-41, Mo/MCM-41, Ni-Mo/MCM-41 катализаторах, и оказалось, что активность Ni-Mo/MCM-41 в обессеривании превосходит активность остальных катализаторов. Авторы предположили, что это достигается за счет синергетического эффекта Ni и Mo в гидрировании через механизм HYD (рисунок 5). По мнению авторов, гидрирование ароматики протекает на Ni-S атомах, в то время как за обессеривание ответственны кластеры Ni-Mo(W). Стоит отметить, что константа скорости гидрообессеривания 1,2,3,4-тетрагидродибензотиофена в 33 раза выше константы скорости гидрообессеривания ДБТ по механизму DDS [43].

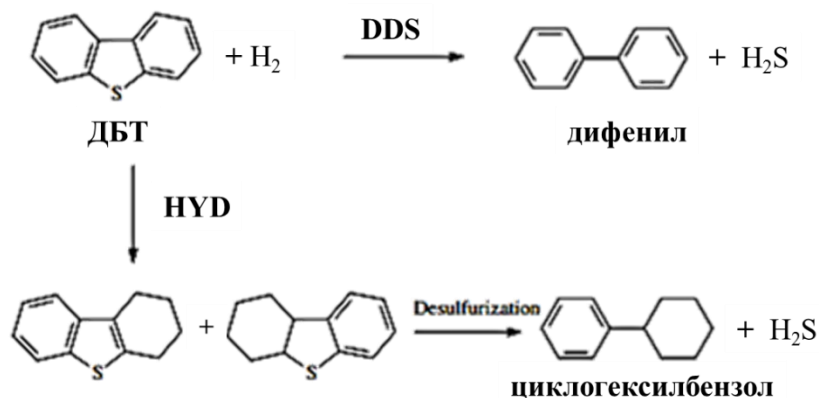


Рисунок 5 – Механизмы гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ), HYD-гидрирование, DDS-«direct desulfurization» - прямое обессеривание [43]

Врадман Л. и сотр. получали катализаторы гидрирования Ni-W/SBA-15, содержащие мезопористый материал SBA-15 [46]. Полученный катализатор и катализаторы сравнения были испытаны в гидрообессеривании ДБТ и гидрировании толуола (таблица 4). Поскольку Co-Mo катализаторы более активны в обессеривании нефтяных фракций, а Ni-W катализаторы, в свою очередь, более активны в реакциях гидрирования, авторы сравнили активность полученного катализатора как в гидрировании, так и в обессеривании модельных соединений с активностями Co-Mo и Ni-W катализаторов. Гидрообессеривающая активность катализатора Ni-W/SBA-15 оказалась выше, чем у коммерческого Co-Mo катализатора, как полагают авторы, за счет более высокого содержания гидрирующего компонента, однако количественный показатель гидрообессеривающей активности – TON (количество прореагировавших молекул ДБТ в час на одной частице WS<sub>2</sub>) – показал, что TON Co-Mo катализатора выше, чем у Ni-W катализаторов.

Таблица 4 – Сравнение активностей катализаторов в гидрообессеривании ДБТ и в гидрировании толуола [46]

Катализатор	W(Mo), масс. %	Ni(Co), масс. %	Длина частиц, нм	Число слоев	$k_{HYD}, ч^{-1}$	$k_{HDS}, ч^{-1}$	$TON_{HDS}, ч^{-1}$
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Промышл.	17,6	4,5	-	-	0,6	38	1,26
Ni-W/SBA-15	44,5	5,7	3,6	3,2	4,4	54	0,90
Ni-W/SiO <sub>2</sub>	26,9	16,6	7,7	5,1	5,8	28	0,74
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,4	16,4	7,3	2,4	0,9	28	0,78

В гидрировании толуола активность Ni-W/SBA-15 оказалась в 7,3 раза выше, чем у коммерческого Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, но несколько меньше, чем у катализатора сравнения Ni-W/SiO<sub>2</sub>. Авторы объясняют полученный результат более высоким числом слоев и большей длиной частиц WS<sub>2</sub> в последнем, не смотря на большую загрузку гидрирующего компонента в катализаторе Ni-W/SBA-15 (таблица 2), что говорит о доминирующем факторе упаковки слоистой структуры WS<sub>2</sub> в реакциях гидрирования.

В работе [47] исследовали процесс гидрообессеривания ДБТ на Ni-W катализаторах на основе мезопористого Al-SBA-15 с высоким содержанием алюминия. В качестве сравнения также были получены и охарактеризованы катализаторы Ni-W/SBA-15 и Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержание металлов в пересчете на оксиды составляло 2,6 NiO и 23 WO<sub>3</sub> масс. %, а для удаления внещёточного алюминия и раскрытия заблокированных каналов в мезопорах была использована пропитка в растворе 0,5 М щавелевой кислоты. Результаты показали, что использование щавелевой кислоты увеличивает дисперсность активной фазы, а также снижает содержание внещёточного алюминия. Авторы отмечают, что с увеличением кислотности материала растет активность катализаторов в реакциях гидрирования, изомеризации, гидрогенолиза, а также в процессах гидрообессеривания. Данный результат можно объяснить тем, что кислотные центры материалов играют роль акцепторов электронов, в результате чего образовавшийся электронодефицитный металлический кластер может

способствовать  $\pi$ -адсорбции молекул ДБТ ароматическими кольцами, что является необходимым условием гидрообессеривания через механизм HYD.

Климова Т. и сотр. изучали влияние соотношения Si/Al ат. в катализаторах NiMo/Al-SBA-15 на гидрообессеривание 4,6-ДМДБТ [48]. Включение алюминия осуществляли с помощью пропитки SBA-15 этанольным раствором  $AlCl_3$  для увеличения брэнстедовской кислотности. Было найдено, что активность катализаторов увеличивается с включением алюминия, с максимумом активности при Si/Al ат. = 20. Данное увеличение активности связано с увеличением дисперсности молибденовых частиц вследствие их якорного взаимодействия с атомами алюминия.

В работе [49] было проведено исследование по влиянию типа носителя и промотора в катализаторах Ni(Co)MoW/Al-HMS и CoMoW/Al-SBA-16 на гидрообессеривание ДБТ. Было установлено, что катализаторы на основе материала типа Al-HMS проявляют бóльшую активность в гидрообессеривании, чем катализаторы на основе Al-SBA-16 вследствие диффузионных ограничений последних ( $d_{\text{пор}}=1,7$  нм). Также показано, что в случае промотирования катализаторов никелем, гидрообессеривание преимущественно протекает по механизму HYD, и активность в гидрообессеривании ДБТ на NiMoW/Al-HMS катализаторе превышает активность аналогичного CoMoW/Al-HMS, а также коммерческого Co-Mo/ $Al_2O_3$ .

В работе [50] приводили данные, полученные при гидрировании толуола как моноароматического соединения на разных катализаторах (рисунок 6). Гидрирующие активности различных пар можно расположить следующим образом: Ni-W  $\gg$  Ni-Mo > Co-Mo > Co-W. Также авторы приводят данные, согласно которым при гидрировании более тяжелой ароматики порядок активностей остается прежним, но разность в активности между Ni-W и Ni-Mo несколько снижается.

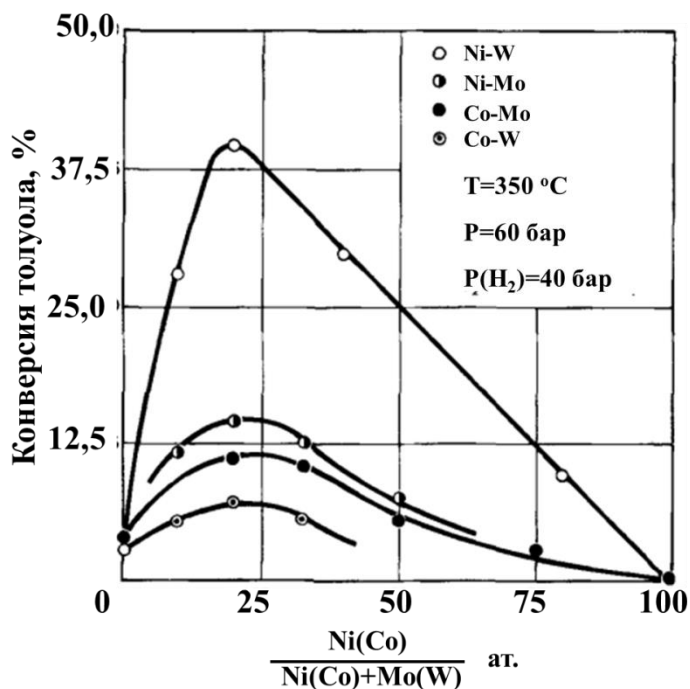


Рисунок 6 – Влияние состава активной фазы катализатора на гидрирование толуола [50]

Следует отметить, что в реакциях гидрообессеривания самой активной парой является Co-Mo. Также авторами обсуждается активность полученных катализаторов в гидроизомеризации и гидрокрекинге *n*-гептана. Причем порядок расположения активностей катализаторов такой же, как и при гидрировании толуола. Таким образом, гидрирование моноароматических соединений – важный фактор для получения дизельного топлива с низким содержанием ароматических соединений.

### 2.1.3 Состав и структура активной фазы сульфидных катализаторов гидрирования

Использование сульфидов переходных металлов в качестве катализаторов гидрирования началось уже в середине 20 века, однако исследования по установлению строения активных центров и механизма реакций с их участием продолжаются и в настоящее время [51]. В литературе описываются различные модели активной фазы: монослойная, модель интеркаляции, модель контактного синергизма, реберно-обручевая модель и другие [12]. Монослойная модель, предложенная Шуйтом в 1973 году, предполагает образование частиц Mo



(монослоя) на поверхности оксида алюминия, связующим звеном в этом случае являются гидроксильные группы, а ионы  $\text{Co}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  в поверхностном слое [52]. В модели интеркаляции предполагается расположение ионов промотора  $\text{Ni}(\text{Co})$  в октаэдрическом окружении в межслойном пространстве структуры  $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$  [53], однако впоследствии оказалось, что интеркаляция промотора в идеальный кристалл  $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$  энергетически невыгодна, после чего появилась модель «псевдоинтеркаляции», предполагающая расположение ионов промотора на рёбрах кристалла  $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$  [12]. В модели контактного синергизма Дельмон описывает  $\text{Co-Mo}$  фазу как прямой контакт между частицами  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (рисунок 7), в результате чего происходит спилловер водорода от  $\text{Co}_9\text{S}_8$  к  $\text{MoS}_2$  [54].

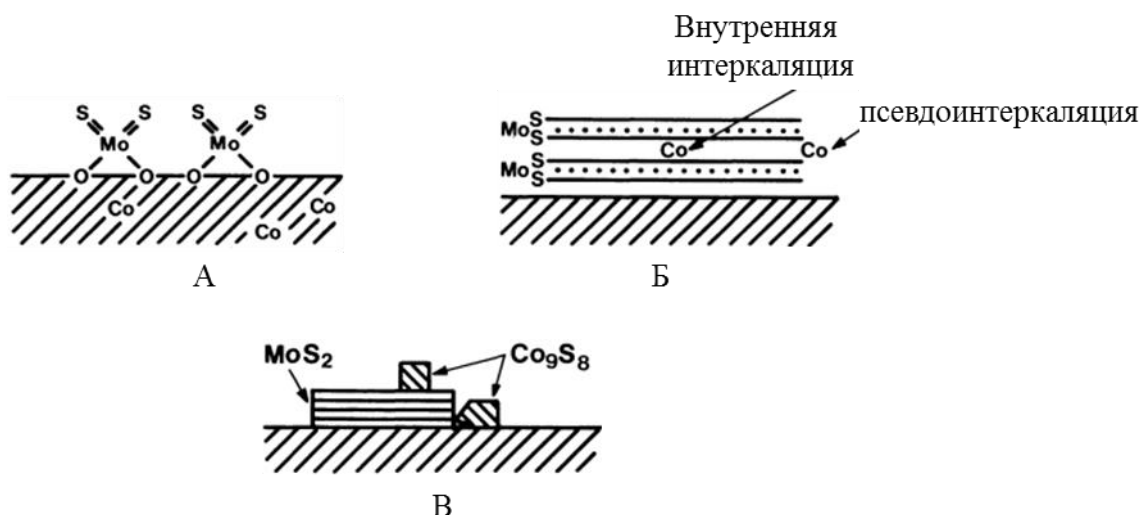


Рисунок 7 – Иллюстрация различных структур активной фазы  $\text{Co-Mo}$  сульфидных катализаторов. А - монослойная модель, Б – интеркаляционная модель, В – модель контактного синергизма [12, 52–54]

Отдельного внимания заслуживает реберно-обручевая модель, согласно которой гидрирование протекает на  $\text{rim}$ -центрах, а гидрообессеривание протекает как на  $\text{rim}$ -центрах, так и на ребрах кристаллита  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) [55, 56] (рисунок 8). Из данной модели следует, что регулируя размер кристаллитов  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ), появляется возможность контролировать концентрацию активных центров, а, следовательно, и селективность продуктов реакций гидрирования и гидрообессеривания.

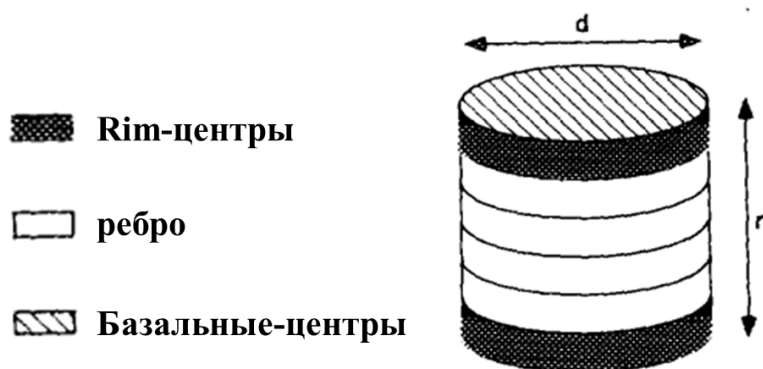


Рисунок 8 – Реберно-обручевая модель активных центров сульфидных катализаторов [55, 56]

Исследование Co-Mo-S фазы в CoMo катализаторах с помощью различных физико-химических методов (Мессбауэровская спектроскопия, рентгеноэлектронная спектроскопия, спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения, сканирующая туннельная микроскопия) позволило Топсе и сотрудникам детально описать структуру Co-Mo катализаторов и предложить новое объяснение эффекту промотирования [57–61]. Стоит отметить, что среди всех моделей структуры активных центров Co-Mo-S модель получила наибольшее признание. В данной модели атомы промотора (Co) расположены на рёбрах  $\text{MoS}_2$  в пентаэдрическом окружении (тетрагональная пирамида) (рисунок 9) [61].

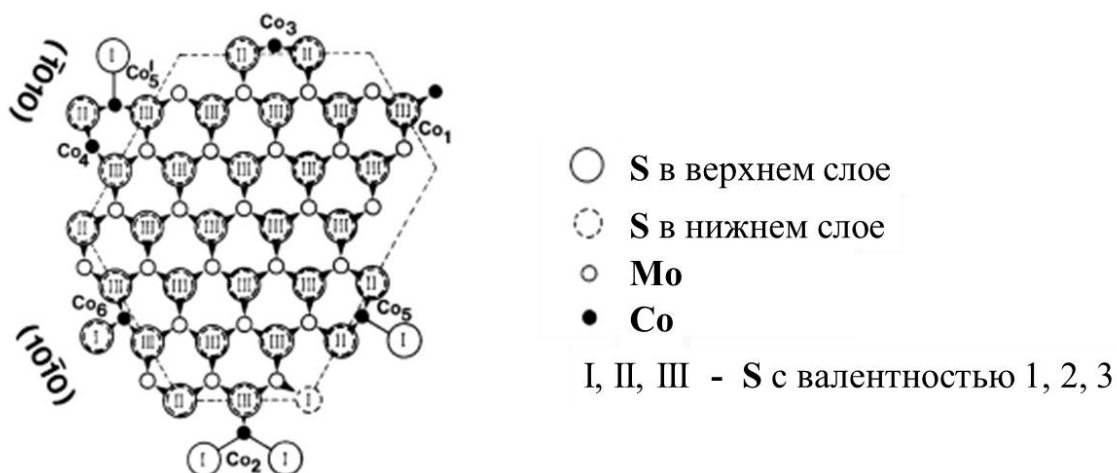


Рисунок 9 – Co-Mo-S модель, иллюстрирующая возможное расположение атомов Co на рёбрах  $\text{MoS}_2$  [61]

Также в данной работе было показано, что Co-Mo-S модель – это не единственная фаза со строгим стехиометрическим соотношением, а скорее семейство структур с широким диапазоном концентраций атомов Co.

С помощью сканирующей туннельной микроскопии в работе [62] авторы впервые убедительно продемонстрировали структуру Co-Mo-S кристаллитов на атомном уровне (рисунок 10).

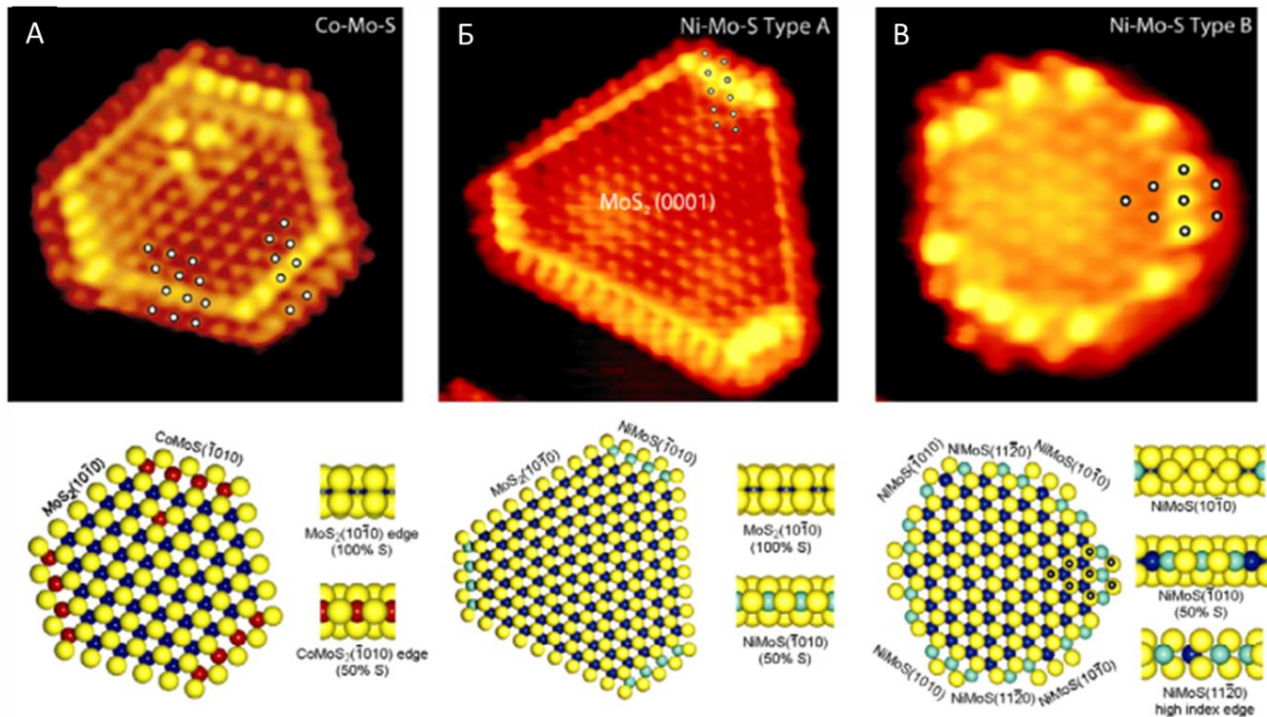


Рисунок 10 – СТМ изображения сульфидных кластеров на Au-подложке ( $51 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$ ) А) монослойного CoMoS нанокластера, Б) NiMoS нанокластера типа А, В) NiMoS нанокластера типа Б, снизу расположены их модели. Желтые шары – атомы S, красные – Co, зеленые – Ni, синие – Mo [62]

На микрофотографиях СТМ Co-Mo и Ni-Mo систем присутствуют S-ребра ( $\bar{1} 0 1 0$ ) и Mo-ребра ( $1 0 \bar{1} 0$ ), причем атомы промоторов (Co, Mo) локализуются на S-ребрах MoS<sub>2</sub>( $\bar{1} 0 1 0$ ). Моделирование Co-Mo(Ni-Mo) систем с помощью DFT-расчетов в совокупности с экспериментальными данными показало, что *grm*-центры, обладающие металлическими свойствами и не содержащие анионных вакансий, являются каталитически активными в реакциях гидрирования (впоследствии были названы *brim*-центрами), в то время как гидрообессеривание протекает как на *brim*-центрах, так и S-ребрах кристаллитов.

## 2.2 Микро-мезопористые алюмосиликаты: подходы к синтезу и каталитические свойства

Мезопористые алюмосиликаты, несмотря на наличие регулярной структуры, являются аморфными материалами: ближний порядок в стенках пор отсутствует. Как следствие, такие материалы обладают существенно меньшей кислотностью, чем кристаллические алюмосиликаты (таблица 5). Так, по данным ТПД  $\text{NH}_3$  общая кислотность цеолита типа *Mordenite* с атомным соотношением Si/Al равным 10 более чем в 5 раз превышает кислотность материала типа Al-SBA-15 и Al-HMS.

Таблица 5 – Сравнение кислотных свойств мезопористых материалов с различными цеолитами методом ТПД  $\text{NH}_3$  (мкмоль/г)[63–66]

Si/Al, ат. материал	5	10	20	30	40
Al-SBA-15	489	271	131	65	-
Al-HMS	454	286	157	-	-
Al-TUD	-	522	405	-	305
<i>Mordenite</i>	1930(5.8)*	1400(8.8)	810(15.6)	-	390(35.6)
Y	1660(5.6)	780(13.0)	-	320(29)	-
ZSM-5	-	1150(12.5)	-	1050(27.2)	700(36.7)

\*Значения, указанные в скобках, Si/Al ат. по результатам элементного анализа

Это несомненное преимущество цеолитов сопряжено с одним существенным недостатком – небольшим размером каналов и полостей и, как следствие, низким уровнем доступности внутренней поверхности для объемных молекул, так как для переработки тяжелого нефтяного сырья необходимо получать эффективные цеолитсодержащие материалы, характеризующиеся более развитой поверхностью и большими объемами пор. Поэтому в последние

двадцать лет уделяется повышенное внимание к объединению мезопористых и кристаллических алюмосиликатов – созданию мезопор в структуре цеолитов либо формированию кристаллов цеолита в мезопористых материалах [8, 67]. Синтез большинства цеолитов осуществляется с помощью молекулярного темплата, геометрия которого выполняет функцию «шаблона» пористой системы. Поэтому первые шаги по увеличению размера пор были сделаны в сторону увеличения темплата, но этот подход не оправдал ожиданий, за исключением тех случаев, когда в качестве решеточных элементов использовали Al и P, либо Ga и P [8].

### **2.2.1 Подходы к синтезу микро-мезопористых материалов**

Новые методы синтеза материалов на основе цеолитов, сочетающих микропористую и мезопористую системы можно разделить на деструктивные и конструктивные пути синтеза таких материалов, которые имеют принципиальное различие в методике приготовления [68]. В первом случае происходит модификация микропористой структуры цеолита с формированием в ней пор большего размера. Во втором случае методы исходят из мезопористого материала или включают битемплатный синтез. Методы синтеза микро/мезопористых структур можно подразделить в зависимости от того, на основе какого материала они были приготовлены: микропористого, мезопористого или одновременным битемплатным синтезом (рисунок 11).

Мезопористые системы могут быть образованы в кристаллах цеолитов с помощью селективной экстракции атомов, образующих каркас кристалла. В основном цеолиты подвергают деалюминированию и десилилированию, а также используют методы, которые предполагают разрушение каркаса с экстракцией титана или бора [7].

Деалюминирование широко используется в промышленности при приготовлении катализаторов. Гидролиз связей Al-O-Si может осуществляться прокаливанием, воздействием пара, кислотным вымыванием или химическим разрушением. В последнем случае используются химические реагенты, такие как хелатирующие агенты (например, ЭДТА) или химические вещества, способные

изоморфно замещать в решетке цеолита алюминий на кремний (например, гексафторсиликат аммония или четыреххлористый кремний) [69, 70].



Рисунок 11 – Схема синтеза цеолитных структур с упорядоченной и неупорядоченной мезопористостью [7]

Изначально деалюминирование проводилось с целью контроля кислотности и прочности за счет увеличения соотношения Si/Al в цеолитах с низким содержанием кремния. Было показано, что во время этого процесса формируются дефекты с последующим образованием мезопористой структуры. Десилилирование проводится путем щелочного вымывания, при котором происходит селективное извлечение атомов кремния из каркаса кристаллов цеолита [71]. Извлечение атомов кремния приводит к значительному увеличению пористости с сохранением структурной целостности каркаса. Соотношение Si/Al ат. в исходном цеолите определяет размер пор в конечном материале. Так,

для ZSM-5 было показано, что соотношение Si/Al должно находиться в диапазоне 25-50 для получения мезопор 5-20 нм [72].

### 2.2.2 Мезоструктурирование цеолитов

В кристаллической решетке цеолита заряд на атоме алюминия не допускает экстракцию соседнего атома кремния из каркаса. Следовательно, присутствие высоких концентраций алюминия в ZSM-5 мешает извлечению кремния. С другой стороны, для материалов ZSM-5 с отношением Si/Al выше 50 экстракция проходит неселективно, извлекается чрезмерно большое количество атомов кремния и, следовательно, образования мезопор оптимального размера не происходит. Действием NaOH могут быть получены материалы с площадью поверхности до 250 м<sup>2</sup>/г и размерами пор около 10 нм. Для проведения десилилирования с успехом были использованы и другие сильные неорганические основания, такие как NaAlO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH, KOH [71]. Применение метода щелочного вымывания кремния с образованием мезопор может быть использовано и для цеолитов структуры цеолитов со структурой фожазита, морденита, ферриерита, ZSM-12 [73]. Однако для оптимальных результатов соотношение Si/Al всегда должно сохраняться в диапазоне от 25 до 50. При этом удельная площадь поверхности повышается с 321 до 343 м<sup>2</sup>/г, а удельный объем пор с 0,25 до 0,5 см<sup>3</sup>/г (рисунок 12).

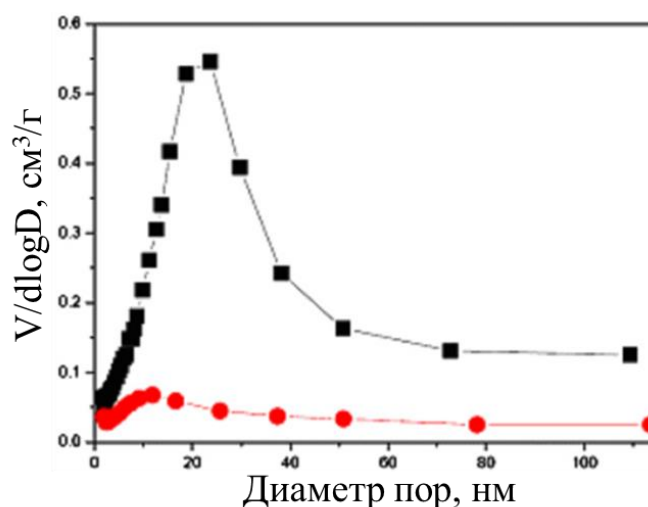


Рисунок 12 – Текстурные характеристики для образца ZSM-12 до (●) и после щелочной обработки (■) [73].

Авторами [74] было показано, что пористость морденита с относительно низким соотношением Si/Al (10-30) может быть повышена путем обработки его раствором 0,2М NaOH, в результате чего происходит значительное увеличение межкристаллитной пористости при практически неизменной кислотности материалов и их удельного объема микропор (таблица 6.).

*Таблица 6 – Текстуальные характеристики и хим. состав цеолитов до и после щелочной обработки (щ/о) [74]*

Образец	Si/Al ат.	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /Г	S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /Г	Кислотность, ммоль/Г
MOR20	21	0,21	8	0,80
MOR30	27	0,21	5	0,48
MOR20 после щ/о	17	0,19	90	0,78
MOR30 после щ/о	19	0,19	115	0,51
MOR10	10	0,20	35	1,18
MOR10 после щ/о	10	0,19	40	-

Цеолит морденит с различным соотношением Si/Al и композитные материалы, полученные щелочной обработкой, были протестированы в жидкофазном алкилировании бензола этиленом в замкнутом реакторе. Результаты показали, что использование микро-мезопористых материалов позволяет повысить удельный выход этилбензола более чем в 3 раза по сравнению с исходным цеолитом (рисунок 13). Авторы связывают низкую активность исходных цеолитов с деактивацией активных центров вследствие олигомеризации олефинов, что приводит к закоксовыванию катализатора. При этом использование мезопористого морденита в значительной степени позволяет снизить образование олигомеров и увеличить выход продуктов алкилирования за счет более развитой удельной поверхности, в результате облегчается диффузия молекул.



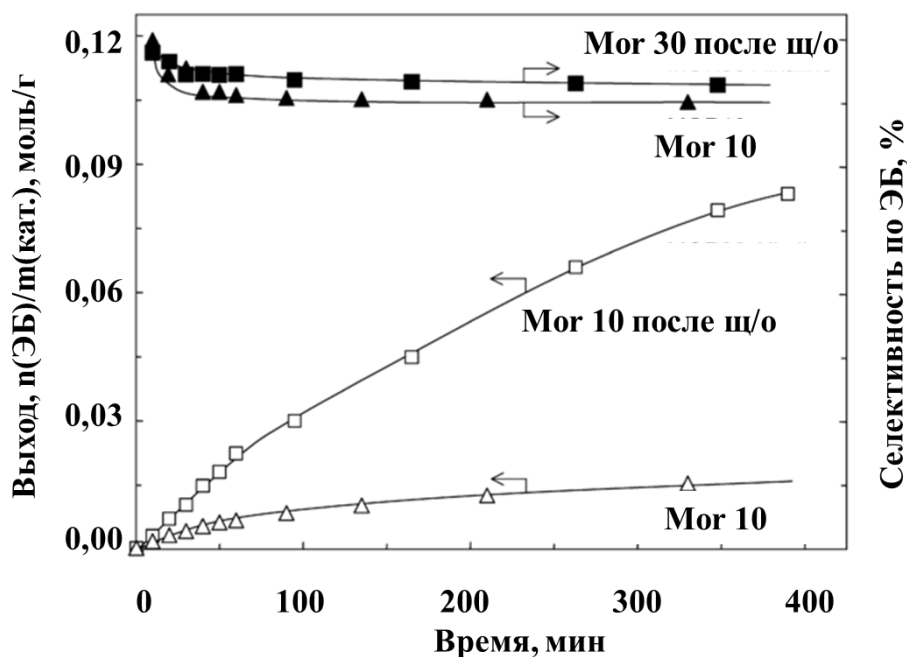


Рисунок 13 – Выход этилбензола (ЭБ) (□, Δ) и селективность (■, ▲) по продуктам алкилирования на цеолитах MOR 10 и MOR 20 до и после щелочной обработки (щ/о) [74]

Иванова И.И. и сотр. в работе [75] предложили оригинальный подход к синтезу микро-мезопористых материалов, состоящий из последовательной двухступенчатой процедуры деалюминирования и десилилирования, с последующей гидротермальной обработкой образца в присутствии темплата мезопористого материала. Сначала проводили деалюминирование цеолита Mordenite температурной обработкой при 750°C, затем обрабатывали раствором щавелевой кислоты. Полученный образец был далее подвергнут щелочной обработке и введен в процесс гидротермальной кристаллизации с добавлением органического темплата – цетилтриметиламмоний бромида. Результаты исследования показали, что перекристаллизация De-Mor(49) практически не влияют на химический состав материала, однако текстурные свойства изменяются в значительной степени, в частности, при повышении концентрации NaOH резко увеличивается удельный объем пор за счет повышения содержания мезопористой системы. В то же время удельный объем микропор снижается, что влечет за собой снижение кислотных свойств цеолита (таблица 7).

Таблица 7 – Текстульные характеристики деалюминированного морденита De-Mor(49) и его перекристаллизованных образцов [75]

Образец	Конц. NaOH, М	Si/Al ат.	$V_{уд.}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /Г	$d_{мезопор}$ , Å	КИСЛОТНОСТЬ, ммоль/Г
De-Mor(49)	-	49	0,245	0,160	-	0,365
Re-MOR1	0.3	46	0,400	0,147	30	0,322
Re-MOR2	0.7	47	0,660	0,080	30	0,311
Re-MOR3	1.6	47	0,918	0,017	30	0,130

Каталитическая активность полученных материалов была испытана в трансалкилировании дифенила 1,4-диизопропилбензолом. В качестве сравнения также был испытан мезопористый MCM-41. Результаты показали, что перекристаллизация морденита в микро-мезопористые Re-MOR1 и Re-MOR2 приводит более чем к двукратному увеличению конверсии дифенила (с 24,7% до 69,1%) и более чем шестикратному увеличению конверсии 1,4-диизопропилбензола (с 3,7% до 24,9%). При этом конверсии дифенила и 1,4-диизопропилбензола при использовании MCM-41 составили 23,6% и 14,7%, соответственно. Таким образом, композитный материал Re-MOR продемонстрировал более высокую каталитическую активность по сравнению с исходным цеолитом и по сравнению с мезопористым MCM-41, что свидетельствует о синергии двух пористых систем.

В 2005 году был предложен аналогичный метод синтеза комбинированных микро-мезопористых цеолитных материалов из цеолитов, включающий десилилирование морденита [76]. Он состоит в перекристаллизации микропористых цеолитных кристаллов в микро/мезопористый материал (рисунок 14).

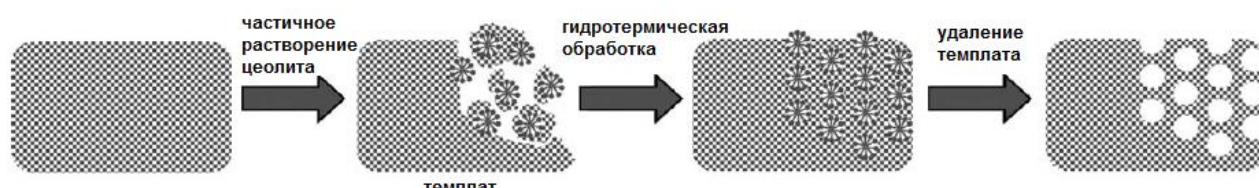


Рисунок 14 – Перекристаллизация цеолита в микро-мезопористый материал [76]

На первом этапе частично растворяют кристаллы цеолита, затем добавляют темплат мезопористого материала. На последнем этапе происходит удаление темплата. На рисунке 15 представлены РФА в малоугловой области (А) и в области 5-35 град. образцов MOR/MCM-41. Как видно из приведенных данных, рефлекс в области 2-2,5 град., отвечающий плоскости (100) гексагональной упаковки алюмосиликатов, увеличивается при повышении концентрации NaOH, что свидетельствует о повышении мезопористости материала.

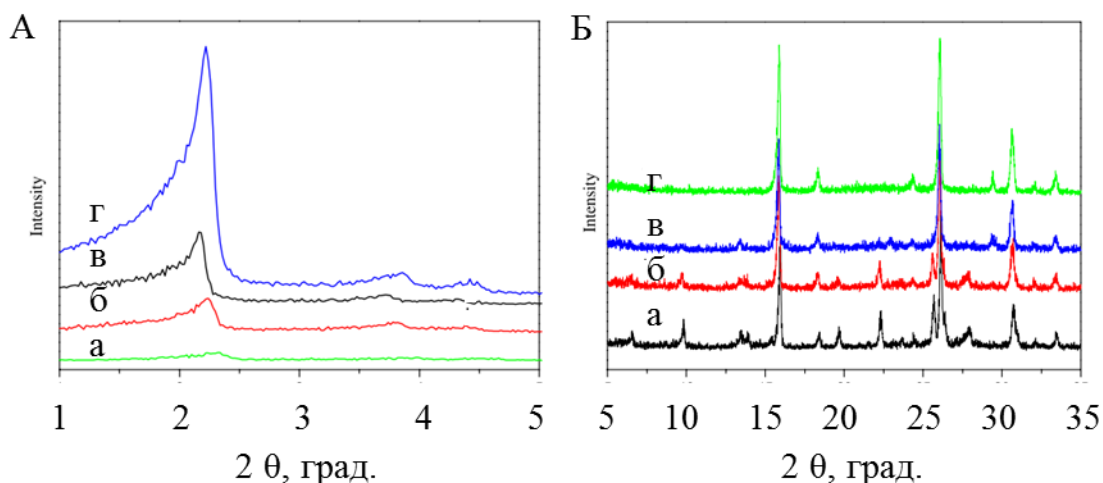


Рисунок 15 – РФА образцов MOR/MCM-41, полученных обработкой MOR раствором NaOH с конц. а-0,5М, б-1,0М, в-2,0М, г-3,0М [76]

На основании полученных данных авторы приходят к выводу, что увеличение растворения MOR необходимо для получения мезопористой структуры. Каталитическая активность полученного композитного материала MOR/MCM-41 ( $C_{\text{NaOH}} = 2,0 \text{ M}$ ) была испытана в гидродеалкилировании ароматической фракции  $C_{10}^+$  в проточном режиме ( $T=550^\circ\text{C}$ ,  $P=50 \text{ атм.}$ ). В качестве сравнения также были испытаны исходный цеолит MOR, и механическая смесь MOR и MCM-41 в соотношении 55 мас. % и 45 масс. %, соответственно. Результаты каталитических экспериментов показали, что конверсия ароматических углеводородов на MOR/MCM-41 (59,8%) значительно превышает конверсию на исходном цеолите MOR (29,3%) и механической смеси MOR и MCM-41 (31,9%). При этом наибольшая селективность по целевым продуктам  $C_8$  (преимущественно

диметилбензол) и продуктам  $<C_8$  также наблюдается при использовании MOR/MCM-41.

Комбинированные микро/мезопористые материалы были получены десилилированием ZSM-5 в водных растворах органического основания – тетрабутиламмония гидроксида (ТВАОН) [77]. Авторы отмечают, что воздействие раствором NaOH удаляет преимущественно атомы кремния с поверхности (таблица 8), поскольку находящиеся в структуре решетки  $AlO_4^-$  препятствуют атаке ионов  $OH^-$  на соседние атомы кремния. Органические основания менее активны и менее селективно растворяют кремний, чем неорганические гидроксиды. Экстракция требует более высоких температур и длительного взаимодействия основания с цеолитом. В результате получены мезопористые цеолиты с более высоким соотношением Si/Al. Также было показано, что катионы  $TPA^+$  или  $TBA^+$  взаимодействуют преимущественно с поверхностью цеолита, они стабилизируют структуру и за счет стерического эффекта защищают кристаллиты от атаки ионов  $OH^-$ .

Таблица 8 – Структурные характеристики и элементный состав ( $Si/Al$  общ.), РФЭС ( $Si/Al$ , поверх.) образцов, полученных обработкой ZSM-5 [77]

Концентрация основания, М	Si/Al общ.	Si/Al, поверх.	Кристалличность%	Концентрация, мкмоль/г		$\Delta\nu(OH...CO)$ , $cm^{-1}$
				Al	Бренстед. ц.	
Без щ/о	164	134	100	94	85	320
NaOH 0,1	145	73	100	106	68	316
NaOH 0,2	123	56	92	124	96	310
NaOH 0,5	48	20	65	316	142	307
NaOH/ТВАОН 0,2	123	84	88	115	102	316

Сила кислотных центров определялась методом ИК-спектроскопии сорбцией CO при низких температурах. Для проведения каталитических экспериментов по крекингу *n*-декана и 1,3,5-триизопропилбензола Na-формы микро-мезопористых

композиций были переведены в H-форму путем ионного обмена 0,5 М раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $60^\circ\text{C}$ . В качестве показателей каталитической активности были рассчитаны константы первого порядка реакций крекинга:

$K = -(\text{cat/oil} \cdot \text{TOS})^{-1} [\varepsilon \cdot X + (1 + \varepsilon) \cdot \ln(1 - X)]$ , где  $\varepsilon = (\Sigma \text{ молярная селективность продуктов})^{-1}$ ,  $\text{cat/oil}$  = массовое соотношение катализатора к субстрату,  $\text{TOS} = \text{time on stream}$  (60 с.). Три серии каталитических экспериментов по крекингу *n*-декана и 1,3,5-триизопропилбензола проведены на исходном цеолите ZSM-5, а также на микро-мезопористых ZSM-5, полученных обработкой NaOH (0,2M) и смеси NaOH/ТВАОН (0,12M/0,08M). Установлено, что для линейного *n*-декана диффузионные ограничения сказываются незначительно, поэтому активность материала фактически определяются силой кислотных центров. В случае объемного 1,3,5-триизопропилбензола активность образцов зависела от доступности кислотных центров, вследствие чего наибольшей активностью обладал микро-мезопористый материал, полученный обработкой NaOH/ТВАОН.

Холм и сотр. использовали аналогичный подход к синтезу мезопористого ВЕА десилилированием цеолита органическим основанием [78].

Результаты показали, что при повышении концентрации органического основания поверхность мезопор, как и удельный объем микропор, практически не изменяются (таблица 9). Также интересен тот факт, что кислотность десилилированных образцов аналогичным образом не изменяется при повышении концентрации основания, в отличие от образцов, полученных действием неорганической щелочи.

Таблица 9 – Кислотность и текстурные характеристики образцов, полученных десилилированием цеолита BEA тетраметиламмоний гидроксидом [78]

Концентрация ТМАОН, ммоль/Г	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$S_{\text{мезо}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /Г	Кислотность, ммоль/Г
2,5	540	106	0,193	0,23
5,0	563	118	0,197	0,23
10	561	114	0,198	0,24
20	560	107	0,200	0,24
50	559	106	0,203	0,23
10 (NaOH)	787	489	0,081	-

Как отмечалось выше, материалы типа MCM-41, SBA-15 и др обладают гексагональной пористой структурой вследствие гексагональной упаковки ПАВ. Мезопористые системы типа TUD, в свою очередь, обладают трехмерной мезопористой структурой, что также является достаточно привлекательным свойством для использования в катализе. Так, в работе [79] исследовалась возможность получения материалов BEA/TUD мезоструктуризацией цеолита BEA. В таблице 10 приведены текстурные характеристики синтезированного материала. Авторы обращают внимание на тот факт, что полученный образец BEA/TUD состоит из нанокристаллитов BEA, окруженных аморфной мезопористой матрицей.

Таблица 10 – Текстурные характеристики BEA/TUD и образцов сравнения [79]

Образец	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{\text{уд.}}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$d_{\text{пор}}$ , нм
BEA	0,18	0,69	643	-
BEA/TUD	0,05	0,70	712	4,5
TUD	-	0,83	617	7,0

Положение рефлексов на дифрактограмме образца BEA/TUD позволяет констатировать наличие цеолита BEA (рисунок 16).

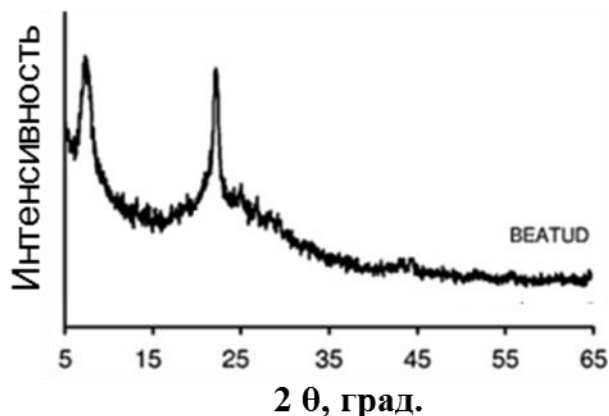


Рисунок 16 – Данные РФА для образца BEA/TUD [79]

Полученный образец BEA/TUD был протестирован в превращении ксилозы в фурфураль. Эксперимент проводили в замкнутом реакторе в водно-толуольной смеси для перевода конечного продукта из водной фазы в органическую. Авторы данной работы констатируют, что при времени проведения процесса менее 2 часов, выход фурфурала в присутствии цеолита BEA превышает выход фурфурала в присутствии композиции BEA/TUD, однако при дальнейшем увеличении времени процесса наибольшую активность демонстрирует микро-мезопористый материал, вследствие большей устойчивости к закоксовыванию (рисунок 17).

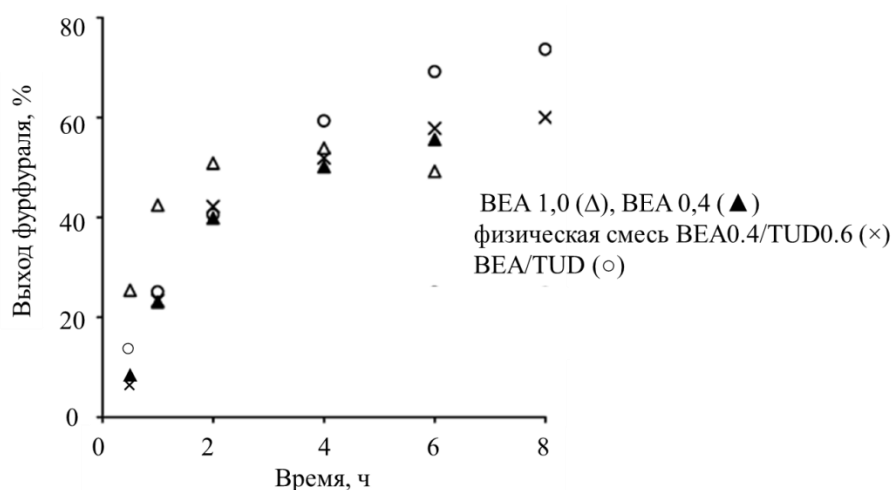


Рисунок 17 – Сравнение каталитической активности микро-мезопористой композиции BEA/TUD с цеолитом BEA и механической смесью BEA0.4/TUD0.6 ( $T=170^{\circ}\text{C}$ , 1 атм.  $\text{N}_2$ ,  $m(\text{кат})=20$  мг (12мг BEA 0,4),  $m(\text{ксилозы}) = 30$  мг) [79]

Стоит отметить тот факт, что кинетическая кривая процесса превращения ксилозы в фурфураль в присутствии физической смеси ВЕА0.4/TUD0.6 схожа с кинетической кривой в присутствии ВЕА0.4, что говорит о том, что скорость процесса регулируется кислотными центрами цеолита.

### 2.2.3 Цеолитизация аморфных мезопористых материалов

После открытия мезопористых материалов M41S исследователями Mobil в 1992 году была проведена большая работа по увеличению кислотности и гидротермической стабильности этих аморфных мезопористых структур [80]. Был разработан ряд методов по введению цеолита в аморфные стенки мезопористых материалов, процесс получил название "zeolitization of mesoporous materials" – цеолитизация мезопористых материалов.

Клоэстра Р. и сотр. провели пионерские работы в области обработки аморфных стенок мезопористых материалов [81]. Авторы сообщали о синтезе материала tectosilicates/MCM-41 с высокой каталитической активностью. Были изучены методы синтеза с использованием мягких и жестких темплатов. На рисунке 18 представлена схема синтеза мезопористого цеолита из мезопористого материала с аморфными стенками путем пропитки его раствором молекулярного темплата с последующей кристаллизацией фазы цеолита и получение упорядоченных микро-мезопористых материалов.

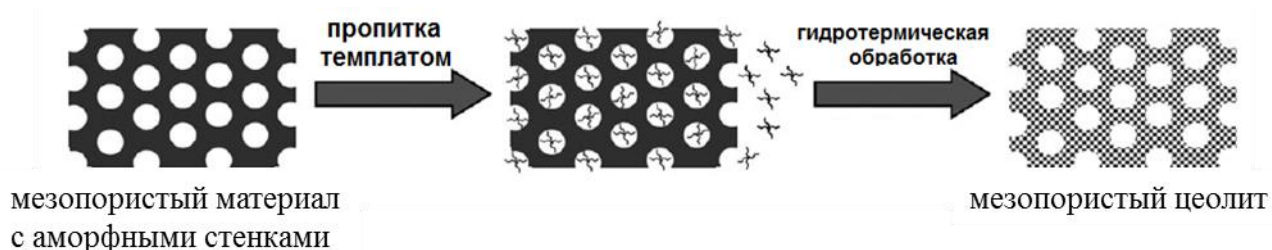


Рисунок 18 – Схема синтеза упорядоченных микро/мезопористых структур на основе мезопористых материалов [81]

Образование зародышей цеолита на поверхности Al-MCM-41 проводили обменом протонов на катионы тетрапропиламмония ( $\text{TPA}^+$ ) с последующей кристаллизацией в глицерине при  $120^\circ\text{C}$ . По данным РФА образцы не обладали ярко выраженными кристаллическими характеристиками (рисунок 19 А)



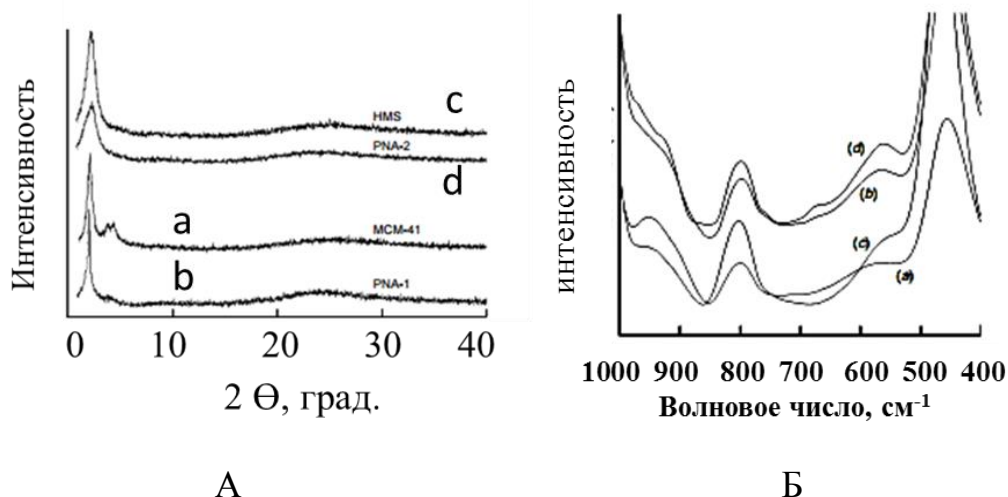


Рисунок 19 – А – Данные РФА и Б – ИК-спектры образцов а-МСМ-41, б- ZSM-5/МСМ-41, с-НМС и д-ZSM-5/НМС [81]

Присутствия кристаллитов цеолита было подтверждено с помощью метода ИК-спектроскопии (рисунок 19 Б). Колебания связей при  $\sim 550 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям пятичленного каркаса (D5R), характерным для цеолитов семейства пентасилов. Как видно из приведенного спектра, повышение данного сигнала по сравнению с аморфными аналогами небольшое, так как содержание кристаллитов цеолита существенно меньше, чем аморфного материала. Этим фактором также можно объяснить и низкую интенсивность рефлексов в области 20-30°.

В работе [82] аналогичным методом были синтезированы два материала типа SBA-15, в аморфные стенки которого закристаллизованы цеолиты ZSM-5 и Y. Кристаллизация цеолита также проходила в среде глицерина, так как оксид кремния практически не растворяется в глицерине, благодаря чему структура лучше сохраняется в процессе синтеза. Полученный материал ZSM-5/SBA-15 обладал высокой гидротермальной стабильностью, его структура выдерживала обработку паром при 800°C в течение 24 часов и кипячение в воде в течение 5 дней. Авторы утверждают, что данная особенность характерна для материалов, стенки мезопор которых имеют цеолитную природу. Микро-мезопористый алюмосиликат, а также образец сравнения SBA-15 были охарактеризованы методом ЯМР  $^{129}\text{Xe}$  (рисунок 20).

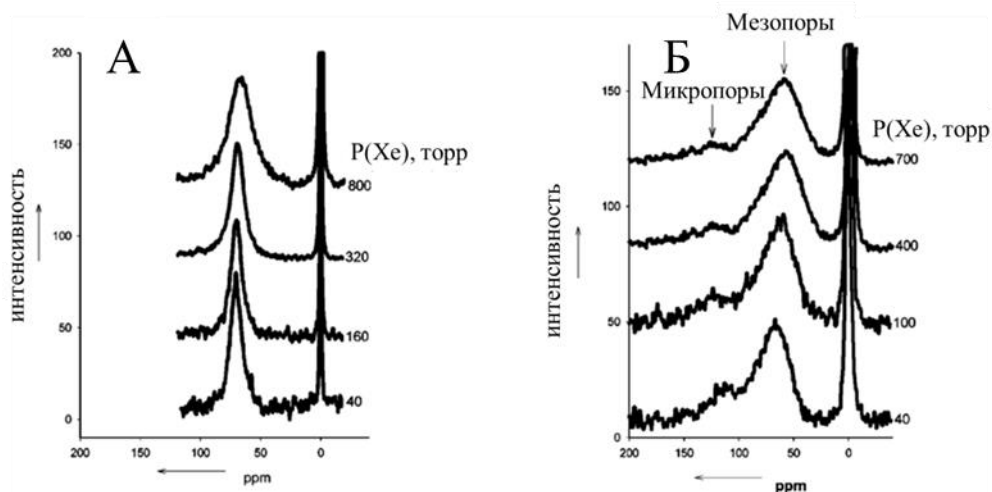


Рисунок 20 – Спектры ЯМР на ядрах  $^{129}\text{Xe}$  для А – SBA-15, Б – ZSM-5/SBA-15 [82]

Использование данного метода позволяет получить сигналы от ксенона, находящегося в пористой системе ( $\sim 70$  м.д.), и от Хе в газовой фазе ( $\sim 0$  м.д.). В спектре образца ZSM-5/SBA-15 дополнительно присутствуют уширенные сигналы при 109-125 м.д., относящиеся к Хе в микропористой системе.

Авторы [83] исследовали возможность проведения синтеза материала ZSM-5/SBA-15 в водной среде. Сначала прокаленный Al-SBA-15 обрабатывали раствором ТРАVг и  $\text{NH}_4\text{F}$  для образования цеолита ZSM-5 с подщелачиванием высушенной смеси, затем термостатировали в различных условиях. Результаты физико-химических методов анализа свидетельствуют об образовании кристаллитов цеолита в аморфных стенках Al-SBA-15, при этом их размер оказался очень мал, о чем свидетельствуют широкие рефлексы на дифрактограмме полученного материала (рисунок 21 Б.). Гало в области  $15\text{-}35^\circ$ , как правило, относится к аморфным алюмосиликатам, но присутствие рефлекса в области  $7\text{-}9^\circ$  косвенно указывает на кристалличность материала. Наличие пористой структуры подтверждается ПЭМ, причем на микрофотографии отчетливо видна упорядоченная гексагональная упаковка (рисунок 21 А).

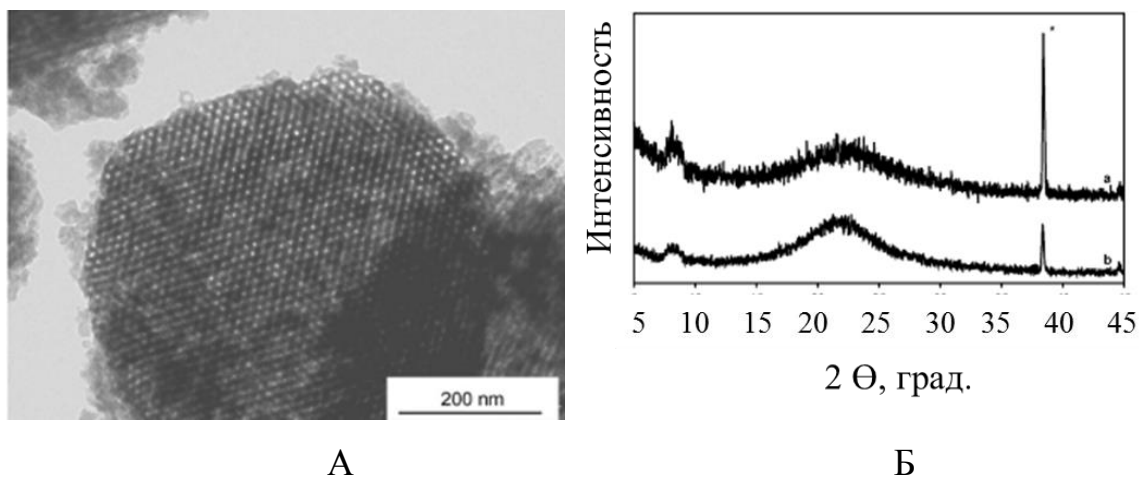


Рисунок 21 – А – Микрофотография ПЭМ, Б – РФА образца ZSM-5/SBA-15 [82]

В работе [84] для получения ВЕА/SBA-15 использовали цеолитизацию мезопористого силиката SBA-15 наночастицами цеолита ВЕА. Этот метод интересен тем, что после получения наночастиц ВЕА и пропитки ими прокаленного SBA-15, дальше следовала сушка при комнатной температуре, без гидротермального синтеза. На дифрактограмме полученного материала присутствуют рефлексы в области  $8-10^\circ$  и  $22-24^\circ$ . Положение и интенсивность рефлексов совпадают с коммерческим цеолитом ВЕА (рисунок 22).

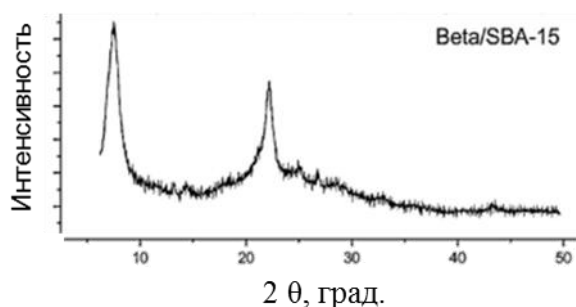


Рисунок 22 – Данные РФА для образца ВЕА/SBA-15 [84]

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота полученный материал обладал довольно высокой удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}}=579 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $V_{\text{пор}}=0,563 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для аморфного SBA-15  $S_{\text{ВЕТ}}=809 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\text{пор}}=1,076 \text{ см}^3/\text{г}$ , для ВЕА  $S_{\text{ВЕТ}}=546 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $V_{\text{пор}}=0,396 \text{ см}^3/\text{г}$ .

### 2.2.4 Двойной темплатный синтез

В 1996 году авторы [85] провели двойной темплатный синтез (битемплатный синтез) на основе молекулярного темплата цеолита Y и темплата мезопористого MCM-41. Реакцию проводили в закрытом реакторе, интенсивно перемешивая золь-гель до получения гомогенной смеси, после чего следовал гидротермальный синтез при 120°C в течение 24 часов. Авторы высказали предположение, что содержание натрия является важным параметром и индуцирует кристаллизацию NaY, а MCM-41 формируется после того как концентрация натрия начинает снижаться. В результате получился материал, представляющий из себя цеолит, покрытый слоем MCM-41. Положение кристаллов цеолита Y и мезопористой системы, представленное на рисунке 23. А, демонстрирует желаемое, по мнению авторов, положение для высокой каталитической активности, но маловероятное, с точки зрения положения ПАВ на плоскости цеолита. Ожидаемое положение представлено на рисунке 23. Б. Тем не менее, в данном случае не наблюдается образования единой фазы MCM-41-Y. Положение, представленное на рисунке 23. В, представляет собой 3D-структуру MCM-41 на плоскости цеолита, в случае использования СТАСІ вместо СТАВr.

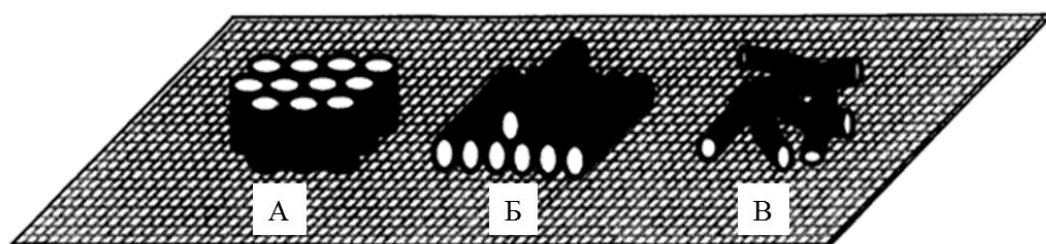
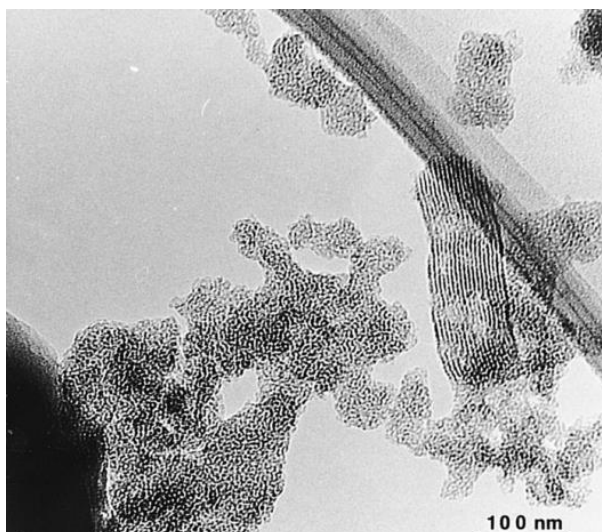


Рисунок 23 – Взаиморасположение микро- и мезопористых систем в Y-MCM-41 [85]

Данная структура образуется, по-видимому, вследствие меньшей энергии связи между мицеллами СТАСІ и плоскостью цеолита Y. Полученный образец USY/MCM-41 был протестирован в крекинге вакуумного газойля. В качестве катализатора сравнения был использован коммерческий цеолит USY. Интересен тот факт, что в оба катализатора тестировались в Na-форме, содержание Na<sub>2</sub>O в микро-мезопористом материале составляло 1,05 масс. %, а в чистом цеолите

0,86 масс. %. Конверсия вакуумного газойля оказалась выше при использовании чистого цеолита USY, чем в случае USY/MCM-41 на 10%, что может быть связано с более высоким содержанием Na в образце, однако селективность по бензиновой фракции и легкому газойлю при использовании микро-мезопористого материала оказалась выше на 3,0% и на 1,5% соответственно.

В работе [86] исследовалось влияние зависимости длины алкильной цепи в темплате типа  $C_nH_{2n+1}Me_3N^+Br^-$  ( $n=6, 8, 10, 12, 14, 16$ ) на природу получаемого материала. Было показано, что при самой короткой длине цепи ( $n=6$ ) образуется только цеолит типа MFI, при средней длине цепи ( $n=8, 10, 12$ ) образуется либо MFI, либо мезопористый материал, в зависимости от условий синтеза, а используя темплат ( $n=14, 16$ ) – только MCM-41. Этот результат повлек за собой серию исследований по синтезу микро и мезопористых материалов подобными темплатами [85, 87–90]. Так, разрабатывая возможность получения однофазного материала данного типа, Карлссон А. и соотр. использовали алкилтриметиламмоний с различной длиной цепи ( $C_nH_{2n+1}Me_3NBr$ ,  $n=6, 14$ ) в качестве темплата микро и мезопористой структуры [87]. Они проводили последовательную высоко-низкотемпературную и низко-высокотемпературную обработку, чтобы сбалансировать образование микропористых и мезопористых структур, из-за разности в температуре кристаллизации. При варьировании длины цепи  $n$  и температуры процесса были получены различные композиционные микро/мезопористые материалы с различным содержанием фаз MFI и MCM-41. На микрофотографии одного из образцов отчетливо видны фазы MCM-41 и MFI (рисунок 24). В данном исследовании получили довольно сложные агрегации MFI и MCM-41, где кристаллы MFI частично встроены в MCM-41, а также частично покрывают структуру MCM-41.



*Рисунок 24 – Микрофотография ПЭМ образца MFI/MCM-41 [87]*

В 2007 году Wang J. и сотр. проводили аналогичную последовательную высоко-низкотемпературную и низко-высокотемпературную обработку для получения материала типа TUD-M и TUD-C, соответственно. Схема синтеза представлена на рисунке 25. Результаты показали, что материал TUD-C обладает большей кислотностью и гидротермальной стабильностью, а также мезопористость и кристалличность материала, в отличие от TUD-M, легче контролируется на стадии синтеза [91].

На рисунке 26 представлены физико-химические характеристики образцов, синтезированных при разных продолжительностях гидротермального синтеза ( $\tau=0, 3, 10, 30, 50$  ч,  $T=130^{\circ}\text{C}$ ). Результаты показали, что увеличение времени влечет за собой увеличение кристалличности материала, а также увеличение среднего размера пор. Следовательно, варьируя условия синтеза, можно получить микро/мезопористый материал с заданными характеристиками. Стоит отметить тот факт, что синтез материала TUD-C включает старение золь-геля в течение 7 дней и использование специального автоклава с тефлоновым вкладышем, имеющего две камеры, что заметно снижает экспрессность данного метода.

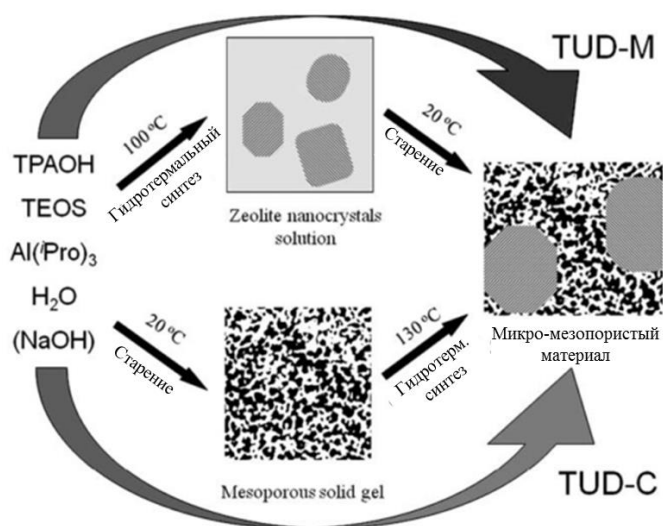


Рисунок 25 – Схема синтеза материалов TUD-C и TUD-M [91]

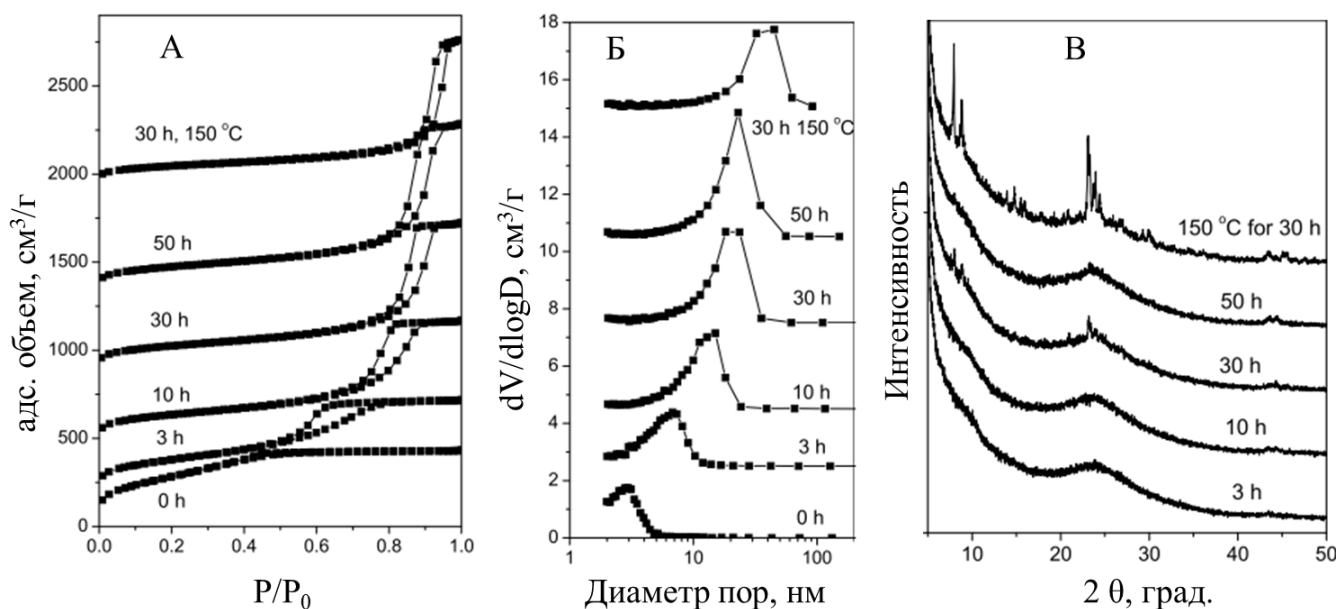


Рисунок 26. Влияние продолжительности гидротермального синтеза материалов TUD-C ( $Si/Al=20$  ат.) на их текстурные характеристики (A, Б - по данным низкотемпературной адс.-дес.  $N_2$ ) и кристалличность (B- по данным РФА)[91]

Авторы [92] в 2002 году заменили органические темплаты, которые обычно используются для направленного образования мезопористой системы во время синтеза цеолита, на жесткие темплаты. Так, например, получаемый Силикалит-1 кристаллизовался внутри пустот плотно упакованных полистирольных сфер размером 250 нм. Жесткие темплаты представляют собой органические или неорганические матрицы, сохраняющие свою структуру при изменении некоторых свойств маточного раствора (концентрация, pH). После удаления

полимера прокаливанием авторы получили макропористый материал с микропористыми цеолитными стенками.

В качестве жестких темплатов также были использованы одно- и многослойные углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, углеродные или полимерные аэрогели, упорядоченный мезопористый углерод, неупорядоченный мезопористый углерод. С помощью углеродных нанотрубок можно контролировать диаметр пор получаемых материалов. Размер мезопор находится в диапазоне 12-30 нм, в зависимости от диаметра нанотрубки. Также используются углеродные нановолокна как более дешевые альтернативы углеродных нанотрубок. Битемплатный синтез с использованием твердых органических прекурсоров был использован для нескольких структур, в том числе ZSM-5, BEA, цеолит X, цеолит A [93].

В работе [94] был получен материал ZSM-5/MCM-41 битемплатным синтезом из природных прекурсоров. В качестве источника оксида кремния была использована горная порода диатомит, а в качестве источника оксида алюминия – алюминат натрия. Для полного извлечения оксида кремния из горной породы диатомит подвергали щелочной обработке при 150°C в течение 5 часов, после чего получали раствор следующего состава 1 SiO<sub>2</sub>:0.325 Na<sub>2</sub>O:0.037 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.18 СТАВ:0.2 ТРАВг:56 Н<sub>2</sub>O. Далее проводили двухстадийную кристаллизацию сначала при 100°C и pH=11 в течение двух дней, а затем при 125°C и pH=9,5 (перекристаллизация) в течение разного промежутка времени (2, 6, 7, 8, 10 дней) для формирования мезопористой и микропористой структуры, соответственно. Образцы маркированы в соответствии со временем термостатирования микропористой структуры (S-02, S-06, S-07, S-08, S-10). В качестве образца сравнения была получена композиция, представляющая собой механическую смесь ZSM-5 и MCM-41 в массовом соотношении 1 : 3. Для определения содержания кристаллической фазы ZSM-5 и аморфной фазы MCM-41 использовали метод РФА. Результаты показали, что используя диатомит в качестве прекурсора оксида кремния, возможно получить микро-мезопористый материал двухстадийной кристаллизацией (рисунок 27.). Также было показано,



что в образце S-07 наблюдается равномерное распределение кристаллитов ZSM-5 в аморфной структуре MCM-41 (рисунок 28)

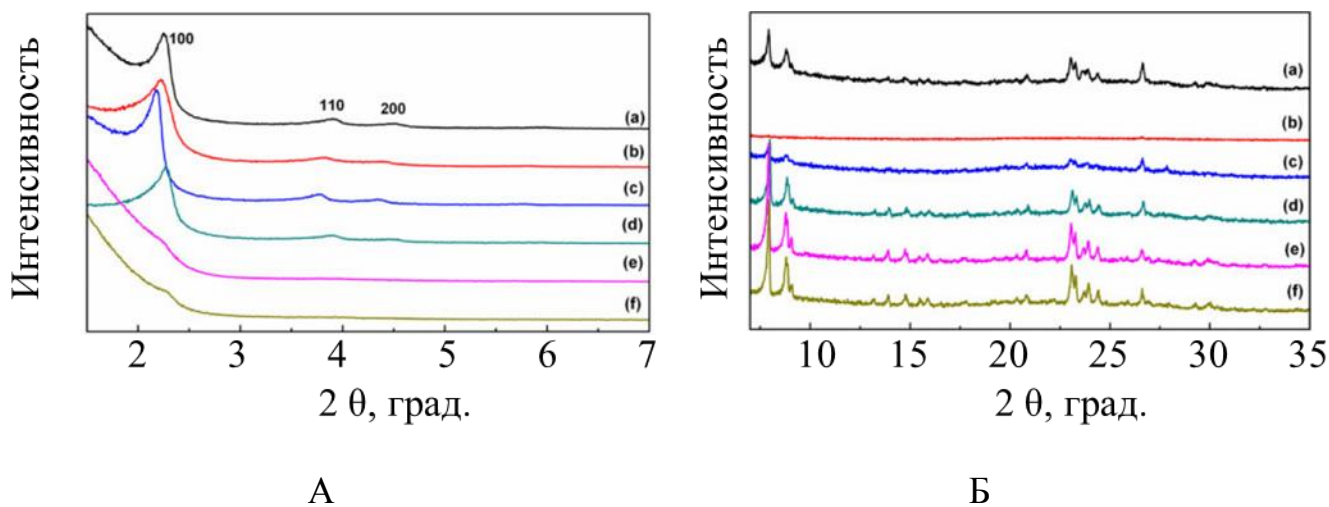


Рисунок 27 – А – малоугловая рентгенограмма и Б – широкоугловая рентгенограмма образцов образцов: а) механическая смесь ZSM-5 и MCM-41; б) S-02; в) S-06; г) S-07; д) S-08; е) S-10 [94]

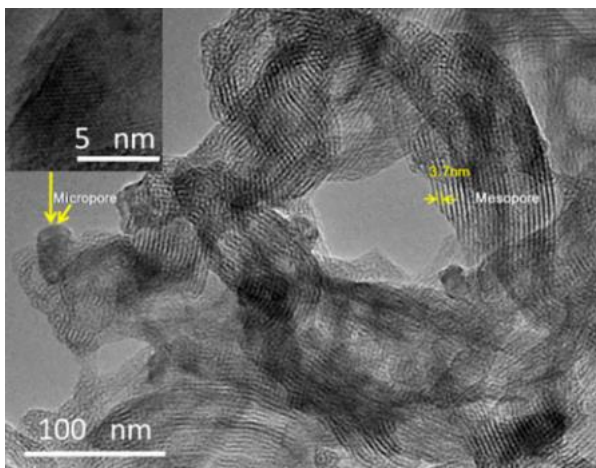


Рисунок 28 – Микрофотография ПЭМ образца S-07 [94]

Авторы констатируют, что время перекристаллизации микропористой структуры существенно влияет на структуру получаемого материала, и оптимальное время кристаллизации составляет 7 дней, так как при снижении времени кристаллизации интенсивность рефлекса, соответствующего плоскости (100) мезопористой структуры MCM-41, снижается, при этом в образцах, время кристаллизации которых составило 8 и 10 дней, исчезает мезопористая фаза (рисунок 27).

Авторы [95] также исследовали влияние времени перекристаллизации на свойства получаемой микро-мезопористой композиции. Типичная схема синтеза

заклучалась в следующем: сначала получали гель, содержащий темплат ZSM-5 и темплат мезопористого материала, с мольным соотношением  $0.32\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:0.0334\text{Al}_2\text{O}_3:0.16\text{СТАВ}:0.2\text{ТРАВr}:55\text{H}_2\text{O}$ , после чего следовала двухстадийная кристаллизация. Первую ступень кристаллизации проводили при  $100^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=11$  в течение двух дней, после чего следовала перекристаллизация при  $125^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=9,5$  в течение разного промежутка времени (4, 6, 8, 12 дней, образцы маркированы как S1, S2, S3 и S4, соответственно). В ходе исследования было установлено, что в зависимости от времени процесса перекристаллизации образуются разные структуры. Так, на микрофотографиях ПЭМ видно, что образцы S1 и S2 обладают разупорядоченной гексагональной упаковкой, в то время как образец S, полученный одностадийной кристаллизацией, обладает четкой структурой MCM-41 (рисунок 29).

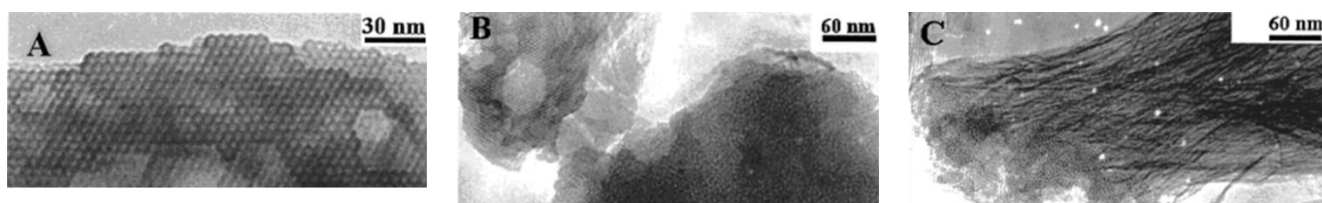


Рисунок 29 – Микрофотографии ПЭМ. А – S, В – S1, С – S2 [95]

Данный результат позволил авторам построить модель процесса второй ступени синтеза. Перекристаллизация увеличивает кристалличность получаемого образца, при этом мезопористая структура материала частично деформируется вследствие роста кристаллов ZSM-5 (рисунок 30).



Рисунок 30 – Схематическая модель структурной трансформации образца ZSM-5/MCM-41 в процессе перекристаллизации.  $\square$  – аморфная фаза,  $///$  – кристаллическая фаза [95]

Также было показано, что образец S2 с бимодальным распределением пор обладает достаточно высокой каталитической активностью. Так, в экспериментах по крекингу *n*-додекана конверсия в присутствии катализатора S2 была на 9 % выше, чем при использовании механической смеси MCM-41 и ZSM-5. Полученный результат свидетельствует о том, что диффузионные ограничения, появляющиеся в цеолитном катализе, частично снимаются за счет мезопористой структуры.

Во многих публикациях по синтезу микро-мезопористых материалов основное внимание уделялось исследованию влияния условий синтеза, таких как время перекристаллизации и концентрация темплатов, на кислотные свойства, морфологию и структуру получаемых материалов. Синтез таких композиций, как правило, включал в себя получение геля с молекулярным и мицеллярным темплатом, после чего следовала двухстадийная кристаллизация [95–98]. В работе [99] было показано, что кроме температуры и продолжительности процесса кристаллизации на формирование кристаллов цеолита и, как следствие, на зародышеобразование влияет множество факторов, например, тип источников оксидов кремния и алюминия, концентрация молекулярного темплата, а также соотношение Si/Al. Авторы данной работы предполагают, что концентрация OH<sup>-</sup> ионов будет зависеть от содержания алюминия в исходной смеси, так как алюминий в щелочном растворе находится в виде Al(OH)<sub>n</sub><sup>(3-n)</sup>. Следовательно, соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет влиять на скорость роста кристаллов. Так, например, кристалличность ZSM-5 с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=140 при выдерживании геля при 167°C в течение 5 дней составляет ~90%, в то время как кристалличность ZSM-5 с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=140 в этих же условиях составляет только ~50% (рисунок 31). Следует отметить, что соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> влияет на время начала роста кристаллов, причем индукционный период уменьшается с увеличением концентрации ионов OH<sup>-</sup>. Авторы показали, что источник оксида кремния существенно влияет на скорость образования цеолита ZSM-5. Относительная скорость кристаллизации ZSM-5 увеличивается в следующем ряду: силикагель < силикат натрия < коллоидный оксид кремния

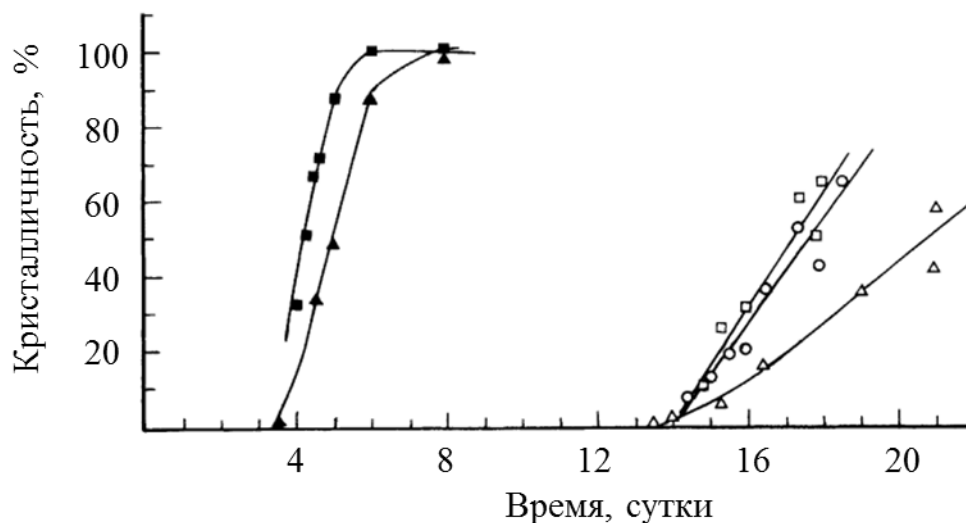


Рисунок 31 – Влияние отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в геле на кристаллизацию ZSM-5  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=140$ ,  $T=167^\circ\text{C}$  - ■;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ ,  $T=167^\circ\text{C}$  - ▲;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ ,  $T=94^\circ\text{C}$  - Δ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=90$ ,  $T=94^\circ\text{C}$  - ○,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=140$ ,  $T=94^\circ\text{C}$  - □ [99].

Используя аналогичный двухстадийный синтез микро-мезопористых материалов, авторы [100] получили материал типа ZSM-5/MCM-48. Синтез включал в себя получение зародышей цеолитов ZSM-5 на разных ступенях кристаллизации, после чего следовал гидротермальный синтез с добавлением мицеллярного темплата – СТАВ. Результаты показали, что варьируя продолжительность кристаллизации ZSM-5 (от  $\tau=2 \div 8$  часов при  $T=100^\circ\text{C}$ ), возможно получение материалов практически с чистой мезопористой фазой (при  $\tau=2$  ч) и практически с чистой цеолитной фазой (при  $\tau=8$  ч), причем получение композитных микро-мезопористых материалов наблюдалось при  $\tau=3 \div 6$ ,  $T=100^\circ\text{C}$ . Для тестирования гидротермальной стабильности полученные материалы были подвергнуты обработки паром при  $800^\circ\text{C}$  и  $900^\circ\text{C}$ . Данные испытания показали, что гидротермальная стабильность и текстурные характеристики материалов напрямую зависят от продолжительности кристаллизации ZSM-5. Так, например, образец, полученный при  $\tau=8$  ч,  $T=100^\circ\text{C}$  достаточно сильно разрушился в результате термopаровой обработки при  $900^\circ\text{C}$ , потеряв при этом 62% поверхности по ВЕТ и 70% объема пор, поскольку образец состоял практически нацело из аморфной фазы. Микро-мезопористые

композиции, полученные при  $\tau=3 \div 6$ ,  $T=100^\circ\text{C}$  также подверглись разрушению структуры, но в этом случае сохранялась кристаллическая фаза цеолита.

### 2.2.5 Синтез в присутствии аммонийных темплатов

Несмотря на продолжительные исследования, поиски подходящего темплата для синтеза равномерного мезопористого материала с кристаллическими цеолитными стенками не давали положительного результата. Были получены цеолитсодержащие материалы с широким распределением пор по размерам с помощью синтеза «organosilane- directed synthesis», но ни один из предложенных методов не позволял получить упорядоченную микро/мезопористую структуру с тонкими стенками до 5 нм [101]. Данные свойства характерны для цеолитов, имеющих структуру нановолокон (1 D структура) и нанослоев (2 D структура), где толщину волокна или листа можно контролировать геометрией темплата, но синтез данных органических молекул остается одним из интереснейших вызовов в тонком органическом синтезе. В 2009 году Ryu и соотр. опубликовали работу, где сообщалось о получении ультратонких нанослоев цеолита типа MFI, используя диаммонийное поверхностно-активное вещество [88]. В качестве ПАВ использовали  $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}$  (т.е.  $\text{C}_{22-6-6}$ ), содержащее длинную алкильную цепь ( $-\text{C}_{22}\text{H}_{45}$ ) и две четвертичные аммониевые группы, соединенные  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  группой. Аммониевые фрагменты отвечали за кристаллизацию цеолита MFI, а длинные гидрофобные хвосты обеспечивали формирование слоистой геометрии мезоструктуры (рисунок 32 А). Стоит отметить, что гидрофобные части молекулы блокировали чрезмерный рост кристаллов вне аммонийной зоны. В зависимости от условий синтеза мезопористый MFI можно получить как планарную структуру, так и разупорядоченную мезоструктуру. Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, планарный цеолит MFI обладает высокой удельной поверхностью  $520 \text{ м}^2/\text{г}$  и большим объемом пор  $0.5 \text{ см}^3/\text{г}$  по

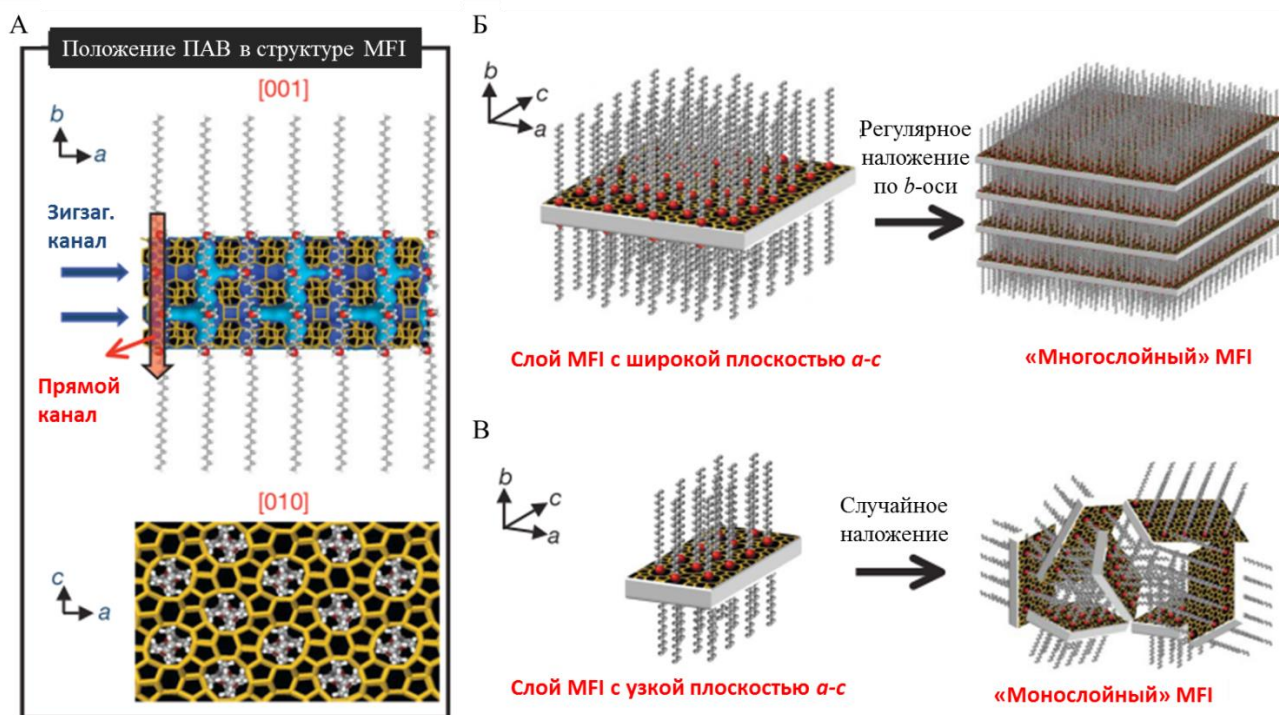


Рисунок 32 – Кристаллизация нанослоев цеолита MFI: А- предложенная модель нанослоя MFI, Б – планарная слоистая упаковка MFI, В – монослойная случайная упаковка MFI [88]

сравнению с коммерческим цеолитом MFI –  $S_{\text{ВЕТ}}=400 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V=0.3 \text{ см}^3/\text{г}$ . Монослойный цеолит MFI не обладает упорядоченной структурой (рисунок 32 Б, 33 В, Г): межслойные поры имеют широкое распределение по размерам, однако особенность этой структуры обеспечивает большую удельную поверхность и объем пор ( $700 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $1.2 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно). Следует отметить тот факт, что синтез данных алюмосиликатов занимает от 11 до 15 дней, а также включает в себя использование дорогостоящего органического темплата -  $C_{22-6-6}$ , который при высоком значении pH может подвергнуться элиминированию по Гофману. Авторы [101] отмечают, что мезопористость подобных систем может быть подвержена разрушению вследствие созревания частиц по Оствальду.

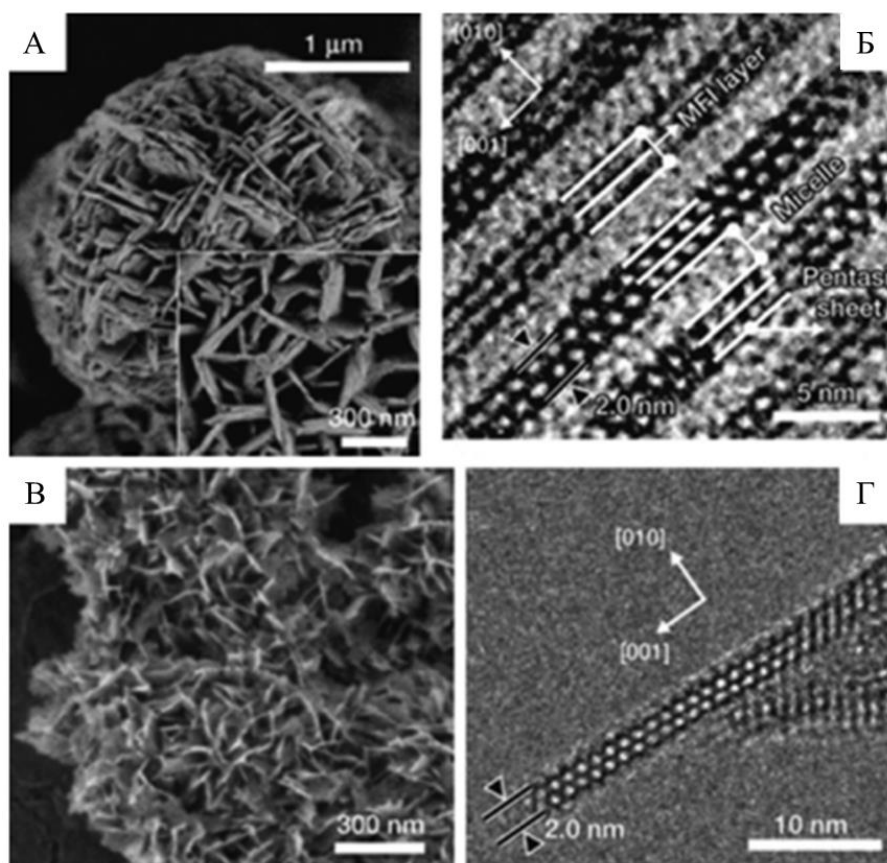


Рисунок 33 – РЭМ (А, В), ПЭМ (Б, Г) микрофотографии планарного многослойного цеолита (А, Б) и монослойного цеолита MFI (В, Г) [88]

После открытия нанослойного цеолита MFI последовали дальнейшие работы по получению мезопористости в цеолитах с помощью аммонийных темплатов [89, 90, 102–108]. В работе [102] исследователи получили наногубчатый цеолит MFI (nanosponge-like zeolite) с помощью зародышей цеолита, получаемых щелочной обработкой прокаленного цеолита MFI. Далее следовала кристаллизация с диаммонийным ПАВ ( $C_{18-6-6}$ ) в течение 2-11 дней. Данное исследование показало, что использование зародышей цеолита позволяет значительно сократить время синтеза, практически также как и при синтезе традиционных цеолитов (с 11 до 2,5 дней). При этом полученный материал обладал узким распределением пор по размерам с максимумом в  $\sim 4$  нм за счет губчатой морфологии (рисунок 34).

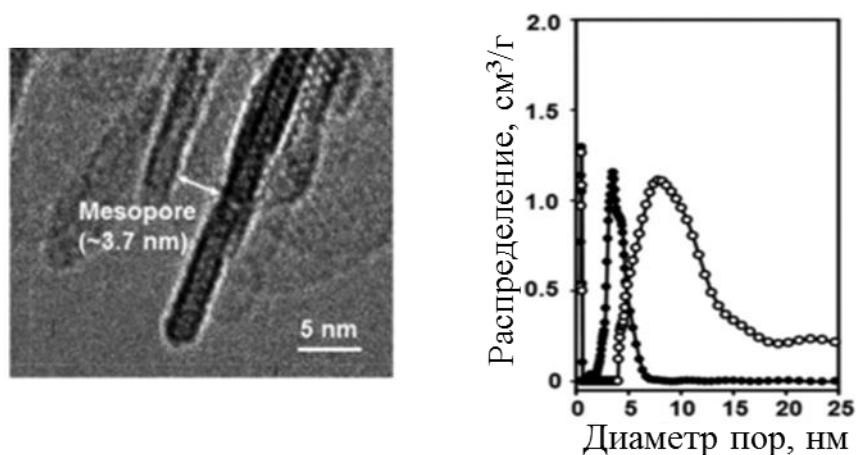


Рисунок 34 – Микрофотография ПЭМ и распределение пор по размерам наногубчатого MFI (• - наногубчатый цеолит, о – мезопористый MFI, синтезированный без зародышей) [102]

Данная мезопористая система не обладает высокой степенью упорядоченности как в случае MCM-41 и др., но наногубчатый материал имеет, тем не менее, довольно узкое распределение пор по размерам, т.к. толщина стенок регулируется сложным темплатом. Также стоит отметить, что стенки материалов имеют высокую кислотность, т.к. по сути, они представляют собой частицы цеолита, что положительно влияет на каталитические свойства наногубчатых цеолитов. Авторы отмечают, что подобная стратегия получения мезопористых цеолитов может быть применена и в других системах.

В работе [103] была получена серия упорядоченных и неупорядоченных микро-мезопористых композиций с помощью аммонийных темплатов. Темплат также представлял собой ПАВ с аммонийными фрагментами для кристаллизации цеолита и длинноцепочечными углеводородными фрагментами для формирования мезопористой структуры. Типичная структура темплата приведена на рисунок.35 А. Образец, полученный с использованием темплата 18-N<sub>3</sub>-18, обладал кристаллической структурой типа MFI, что подтверждается данными РФА, при этом удельная поверхность по БЭТ составляла 1190 м<sup>2</sup>/г, а общий объем пор – 1,58 см<sup>3</sup>/г. Такие показатели достигаются, главным образом, за счет тонких стенок мезопористой структуры (1,7 нм), а также за счет упорядоченной системы пор. На рисунке 35 Б,В приведены его микрофотографии.



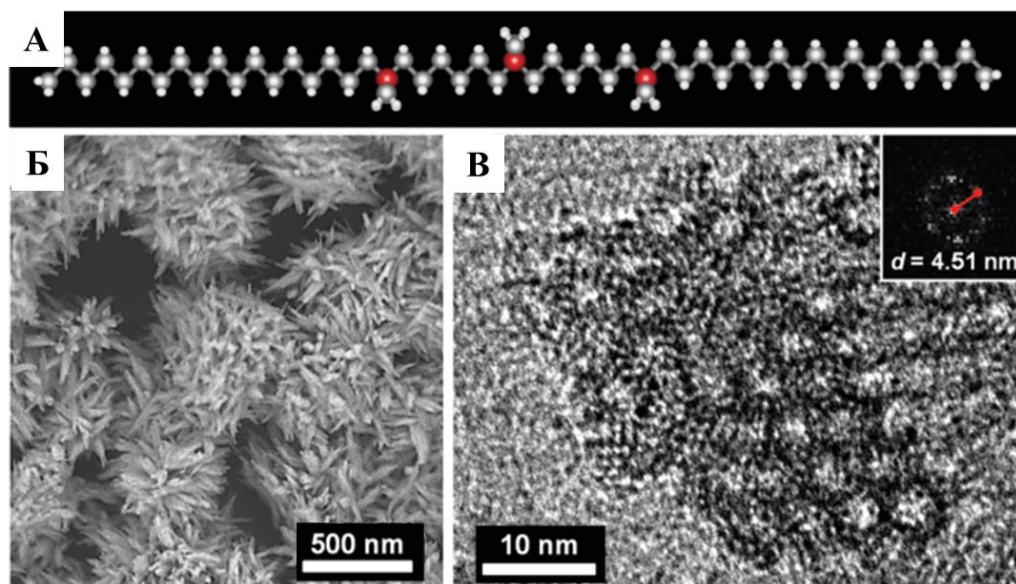
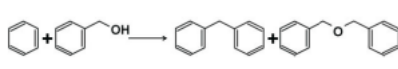
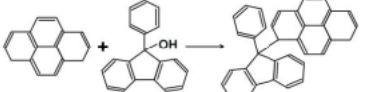
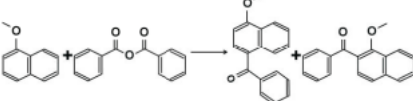
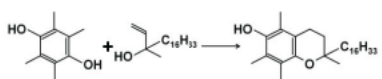


Рисунок 35 – А) Структура аммонийного темплата 18-N<sub>3</sub>-18 (белые шары – водород, серые – углерод, красные - азот), Б) Микрофотография РЭМ, В) Микрофотография ПЭМ микро-мезопористого материала, синтезированного с использованием темплата 18-N<sub>3</sub>-18 [103]

На микрофотографиях присутствует только кристаллическая фаза с упорядоченной мезопористостью, относящейся к MMS-типу. Стоит отметить, что расстояние между плоскостями  $hkl$  (100), вычисленное обработкой малоугловых рентгенограмм, составляет 4,51 нм и совпадает с данными, полученными обработкой микрофотографий ПЭМ.

Кристаллические материалы MMS-типа продемонстрировали высокую активность в кислотном катализе, включающем объемные молекулы (таблица 10). Дополнительно были протестированы цеолит BEA и мезопористый Al-MCM-41. Результаты показали, что каталитическая активность композитных материалов значительно превышает активности BEA и Al-MCM-41, что может быть объяснено легкой диффузией молекул через пористую систему типа MMS к сильным поверхностным кислотным центрам цеолита.

Таблица 11 – Сравнение каталитической активности\* микро-мезопористых материалов, цеолита BEA и Al-MCM-41 в C- и O-алкилировании [103]

Реакция	MFI/MMS Si/Al=15	BEA/MMS Si/Al=14	H-BEA (коммерч.)	Al-MCM-41 Si/Al=17
	44 71 <sup>1</sup>	33 68	19 56	8 86
	82	59	<5	<5
	52 >95 <sup>2</sup>	65 >95	<5 >95	<5 >95
	72 68 <sup>3</sup>	61 93	20 26	<5 95

\*конверсия (%), <sup>1</sup> селективность по дифенилметану, <sup>2</sup> селективность по 4-бензоил-1-метоксинафталину, <sup>3</sup> селективность по α-токоферолу (витамин-E)

\* \* \*

Таким образом, анализ литературных данных показал, что микро-мезопористые материалы представляют значительный интерес в качестве носителей катализаторов для различных процессов, включающих превращение объёмных молекул. При этом стоит отметить, что исследование возможности применения микро-мезопористых носителей для сульфидных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций практически не описаны. В таких системах оптимально сочетаются кислотные свойства, необходимые для проведения кислотнокатализируемых реакций, улучшающих качество моторных топлив, в то время как мезопористая система обеспечивает доступ молекул к активным центрам катализатора без диффузионных ограничений.

Целью настоящей работы являлась разработка микро-мезопористых материалов в качестве носителей сульфидных катализаторов для гидродеароматизации дизельных фракций.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Характеристики исходных веществ и материалов

При приготовлении микро/мезопористых алюмосиликатов в качестве источников кремния использовали тетраэтоксисилан  $(EtO)_4Si$  (ТЭОС) фирмы “Aldrich” и пирогенный диоксид кремния «fumed silica» фирмы “Aldrich” с содержанием основного вещества не менее 98%. В качестве источников алюминия использовали изопропоксид алюминия  $(изо-PrO)_3Al$  фирмы “Aldrich”, вторичный бупоксид алюминия  $(втор-BuO)_3Al$  фирмы “Merck” и алюминат натрия  $NaAlO_2$  фирмы “Aldrich”.

В качестве структурирующих агентов использовали триблоксополимер полиэтилен- и полипропиленоксида Pluronic P<sub>123</sub>,  $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ , молекулярная масса 5800, Aldrich), цетилтриметиламмония бромид (СТАВ)  $C_{19}H_{42}BrN$  фирмы “Aldrich” и триэтаноламин фирмы “Aldrich”. В качестве молекулярных темплатов использовали тетраэтиламмония гидроксид (ТЕАОН) (35% раствор в воде, Aldrich), тетрапропиламмония гидроксид (ТРАОН) (20% раствор в воде, Sigma-Aldrich).

При нанесении металлов на носитель в качестве источников NiO и  $WO_3$  использовались метавольфрамат аммония  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$  (>85%  $WO_3$ , Aldrich) и нитрат никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (>98%, Aldrich).

В процессе формовки носителей катализаторов в виде экструдатов как связующее использовали бемит марки Pural SB (Sasol) зернением менее 45 мкм. Характеристики бемита: насыпная плотность 0,60-0,85 г/см<sup>3</sup>, потери при прокаливании при 550°C – 26,0 масс. %; удельная поверхность 250 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор 0,5 см<sup>3</sup>/г (после прокаливании при 550°C); примесь оксида натрия 0,002 масс. %.

В качестве компонентов катализаторов использовали также коммерческий цеолит  $NH_4$ -BEA с соотношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$  (Zeolist, CP814E), и коммерческий цеолит  $NH_4$ -ZSM 5 с соотношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 55$  (CBV 55246) марки Zeolyst, которые переводили в H-форму (H-BEA и H-ZSM-5, соответственно) прокаливанием при 550°C в течение 10 ч.

Характеристики катализаторов, использованных в качестве образцов сравнения, приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики промышленных катализаторов гидропроцессов

Показатель	Катализатор		
	<b>СГК-5</b> ТУ 2177-006- 46693103-2004	<b>НВС-А</b> ТУ2177-035- 46693103-2007	<b>АГКД-400</b> ТУ 2177-020- 46693103- 2006
Массовая доля компонентов катализатора, %:			
NiO, в пределах	5-6	15,5-16,5	2,8
WO <sub>3</sub> , в пределах	-	30,0-33,0	-
MoO <sub>3</sub> , в пределах	10-12	-	10,5
S, в пределах	-	17,0-18,5	-
Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> , не более	0,8-0,9	1,7	0,6-0,8
Массовая доля потерь при прокаливании при 600 °С, %, не более	8 (при 550 °С)	-	5,0

Катализатор СГК-5 предназначен для процесса селективного гидрокрекинга *n*-парафиновых углеводородов в нефтяных фракциях и гидродепарафинизации масляных фракций с целью получения низкозастывающих трансформаторных, гидравлических, минеральных масел и других низкозастывающих нефтепродуктов. СГК-5 обладает повышенными гидрирующими свойствами и может использоваться для одновременной гидродепарафинизации и гидроочистки вторичных масляных дистиллятов с целью получения низкозастывающих масел. Катализатор представляет собой гранулы, состоящие из высококремнеземного цеолита группы пентансилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов.

Катализатор НВС-А применяется для гидрирования нефтяного сернистого сырья с целью получения специальных видов топлив. НВС-А представляет собой

крупные черные таблетки, состоит из сульфидов никеля и вольфрама и активного оксида алюминия

Катализатор АГКД-400 применяется для гидрооблагораживания дизельного топлива и вакуумного газойля. Отобранная для проведения экспериментов фракция катализатора АГКД-400 имела размер частиц от 1 до 1,6 мм и ее насыпная плотность составляла 0,75 г/см<sup>3</sup>.

Другие вещества:

*n*-гептан «эталонный»;

толуол марки осч;

нафталин (99%, Aldrich)

2-метилнафталин (99%, Aldrich);

дибензотиофен (ДБТ, Aldrich);

*n*-гексадекан, хч

гексадецилтриметиламмоний бромид (>97%, Merck)

кислота щавелевая марки хч;

кислота азотная марки осч;

кислота соляная марки хч;

глицерин хч;

сера элементарная хч.

### **3.2 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(1)**

Микро-мезопористый материал ZSM-5/SBA-15(1) получали по методике, описанной в работе [109]. Принципиальная схема синтеза представлена на рисунке 36.

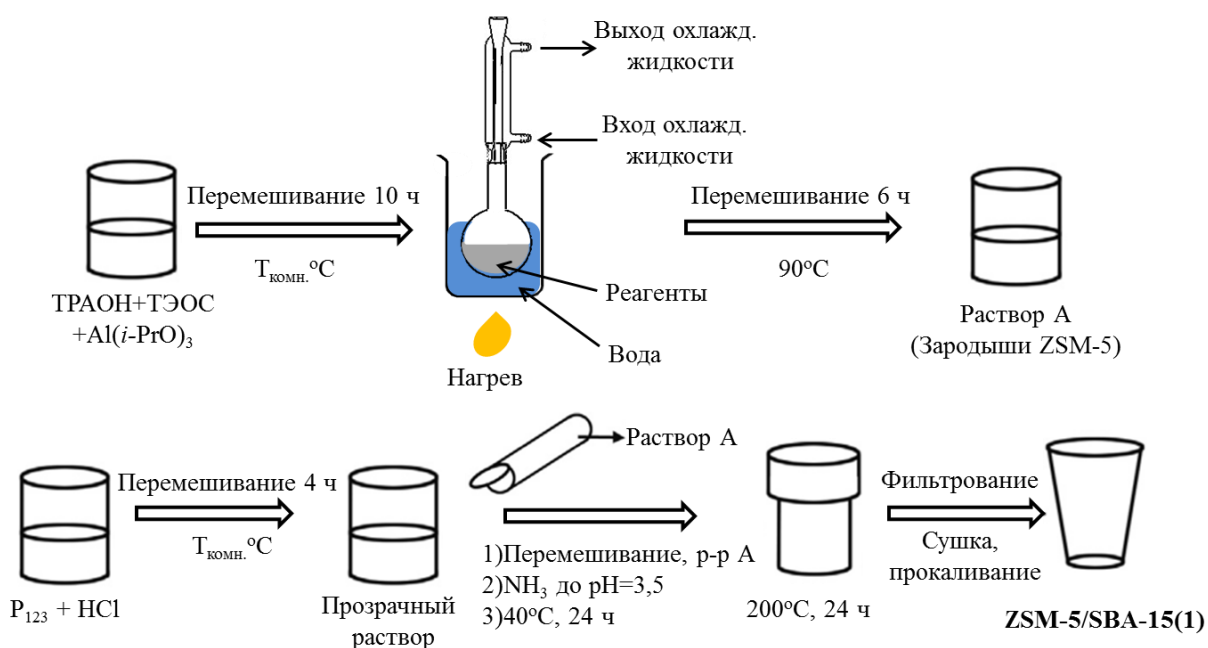


Рисунок 36 – Принципиальная схема синтеза микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(1)

В полипропиленовый стакан объемом 50 мл добавляли 6,0 г тетраэтоксисилана, 10,0 г раствора ТРАОН, 2,0 г дистиллированной воды, 0,19 г изопророксида алюминия и перемешивали 10 ч при комнатной температуре для полного гидролиза. После этого смесь помещали в рефлюксную систему и выдерживали при 90°C в течение 6 ч на водяной бане для получения частиц золь-геля цеолита ZSM 5 с мольным соотношением  $60\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 20\text{TPAON} : 1200\text{H}_2\text{O} : 240\text{EtOH}$ . В полипропиленовую колбу объемом 250 мл помещали 2,0 г плуроника P123 и 75 мл 1,6М раствора HCl при комнатной температуре и перемешивали в течение 4 ч до полного растворения темплата. Далее золь-гель ZSM-5 при перемешивании по каплям добавляли в полученный раствор, после чего смесь подверглась термостатированию при 40°C в течение 24 ч. После термостатирования добавляли концентрированный раствор аммиака для увеличения pH раствора до 3,5, затем смесь переносили в автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 200°C в течение 24 ч. После этого продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 100°C в течение 12 ч. Сухой остаток прокаливали в муфельной печи при 550 С для удаления органического темплата.

### 3.3 Синтез микро-мезопористого материала BEA/SBA-15

При приготовлении структурированного микро/мезопористого алюмосиликата типа BEA/SBA-15 методом кристаллизации цеолитов в мезопористом материале использовали методику [84]. Принципиальная схема синтеза представлена на рисунке 37.

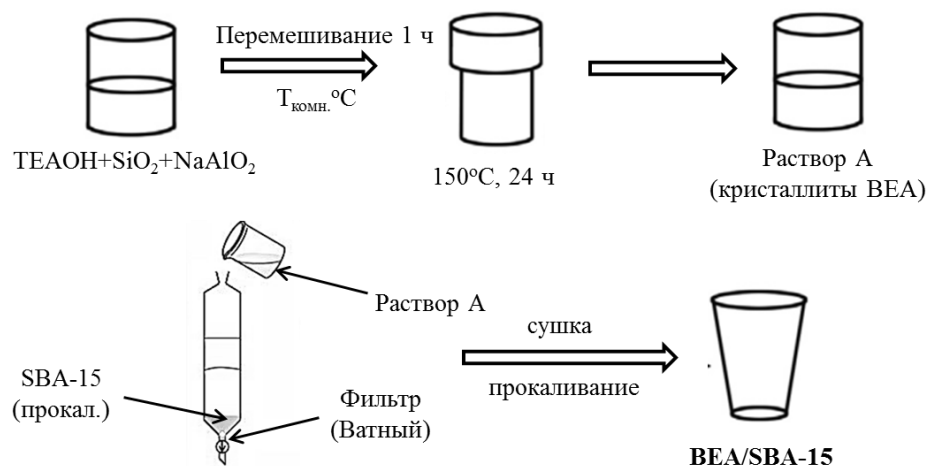


Рисунок 37 – Принципиальная схема синтеза микро-мезопористого материала BEA/SBA-15

В полипропиленовый стакан объемом 50 мл добавляли 21 мл раствора TEAOH, 8 мл дистиллированной воды, 4,5 мл 3,7 М раствора HCl и 5 г диоксида кремния (fumed silica), после чего смесь перемешивали в течение 30 мин. В другом полипропиленовом стакане 0,38 г  $\text{NaAlO}_2$  растворяли в 5,8 мл дистиллированной воды, после чего приливали к раствору молекулярного темплата, далее растворы перемешивали в течение 1 ч. Полученный раствор помещали в автоклав и выдерживали в сушильном шкафу при  $150^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После охлаждения полученной белой суспензией пропитывали прокаленный SBA-15 сларри-методом в расчете 1 г на 15 мл, после этого образец сушили сначала при комнатной температуре, а затем при  $100^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $550^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Полученную натриевую форму материала помещали в 0,5 М раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и перемешивали смесь при  $80^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, после чего отфильтровали, промывали и повторяли операцию еще два раза. Далее материал сушили и прокаливали при  $550^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Мезопористый силикат SBA-15 ( $S_{\text{ВЕТ}} = 940 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 4,5 \text{ нм}$ ) получали по методике, описанной в [110].

### 3.4 Синтез микро-мезопористого материала BEA/TUD

Синтез проводили согласно методике [79]. Принципиальная схема синтеза представлена на рисунке 38.

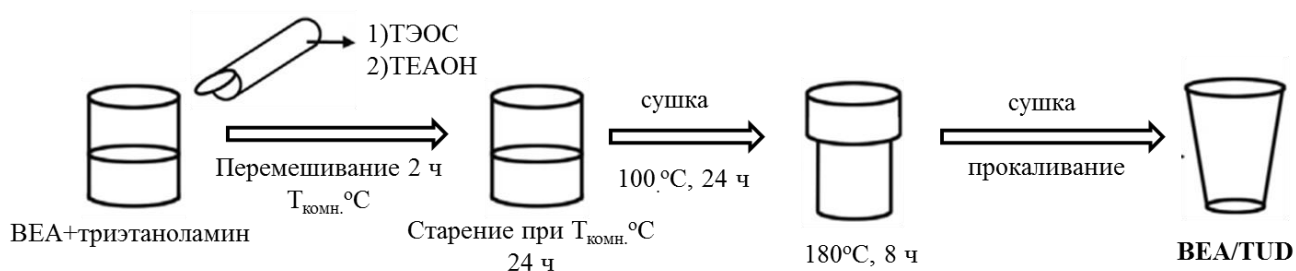


Рисунок 38 – Принципиальная схема синтеза микро-мезопористого материала BEA/TUD

Цеолит NH<sub>4</sub>-BEA массой 2,0 г прокаливали в муфельной печи при 550 °C в течение 10 часов для перевода в H форму, после чего 1,0 г прокаленного цеолита добавляли при перемешивании к раствору триэтанолamina в воде (3,85 г триэтанолamina на 3,0 г воды). К полученному раствору по каплям прибавляли 5,34 г тетраэтоксисилана, а затем добавили 3,45 г ТЕАОН, после чего перемешивали в течение 2 ч. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток, после чего сушили при 100 °C в течение 24 часов. Твердый порошок помещали в автоклав и термостатировали в течение 8 ч при 180 °C в сушильном шкафу. Продукт промывали дистиллированной водой, сушили при 60 °C и прокаливали при 600 °C в течение 10 часов.

### 3.5 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(2)

Микро/мезопористый носитель ZSM-5/SBA-15(2) готовили методом кристаллизации цеолита в аморфных стенках мезопористого материала по методике [82]. Принципиальная схема синтеза представлена на рисунке 39.



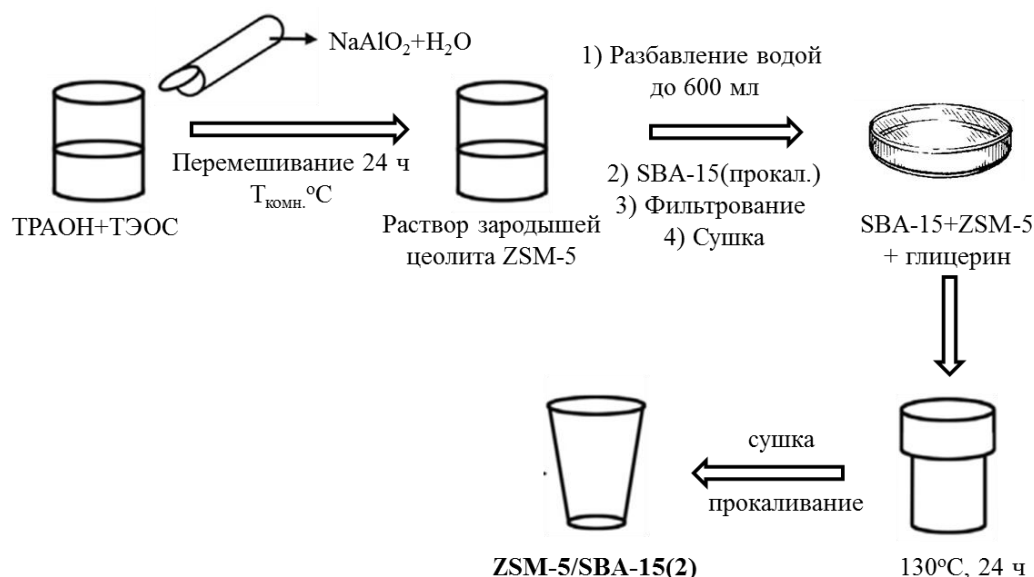


Рисунок 39 – Принципиальная схема синтеза микро-мезопористого материала ZSM-5/SBA-15(2)

В полипропиленовую колбу объемом 50 мл при перемешивании добавляли 35 г раствора ТРАОН к 19,5 г тетраэтоксисилана. После этого к полученной смеси по каплям прибавляли раствор 0,216 г алюмината натрия в 25 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре для образования зародышей цеолита ZSM-5. Непосредственно перед добавлением мезопористого компонента полученная смесь разбавлялась дистиллированной водой до 600 мл. Затем к ней добавляли 20 г прокаленного мезопористого материала SBA-15, перемешивали 1 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C. Полученное твердое вещество было суспендировано в 50 мл глицерина и термостатировалось в автоклаве с тефлоновым вкладышем при 130°C в течение 24 ч. Далее смесь отфильтровывали, осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 80°C и затем прокаливали в муфельной печи при 550°C. Мезопористый силикат SBA-15 ( $S_{\text{ВЕТ}} = 940 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 4,5 \text{ нм}$ ) получали по методике, описанной в [110].

### 3.6 Синтез микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41(X)

Микро/мезопористые материалы типа ZSM-5/MCM-41 были получены комбинированным битемплатным методом по оригинальной методике. Принципиальная схема синтеза представлена на рисунке 40.

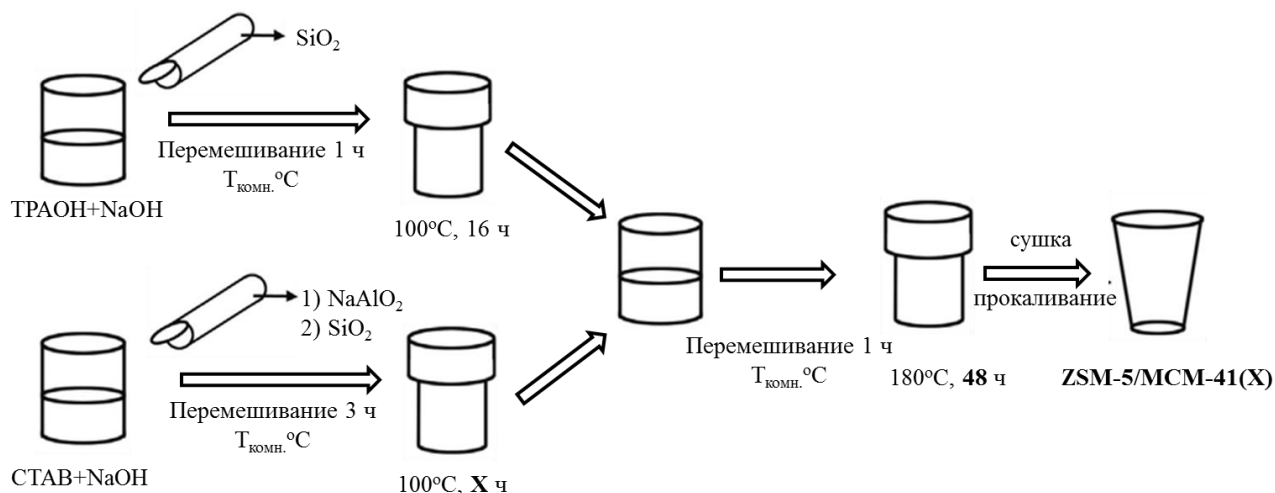


Рисунок 40 – Принципиальная схема синтеза микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41(X)

На первом этапе получали зародыши цеолита ZSM-5 по отработанному синтезу [111, 112]. В полипропиленовый стакан объемом 50 мл помещали 0,69 г NaOH, 5,8 мл ТРАОН и приливали 35,5 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали до полного растворения твердой щелочи. Затем к полученному раствору порционно при перемешивании добавляли 6,9 г пирогенного диоксида кремния. Перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего термостатировали полученную смесь при 100°C в течение 16 ч.

Параллельно в полипропиленовый стакан объемом 50 мл помещали 2,2 г цетилтриметиламмоний бромида и 0,44 г NaOH, после чего добавляли 43,3 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения темплата. К прозрачному раствору прибавляли 0,51 г алюмината натрия, тщательно перемешивали. После этого смесь перемешивали в течение одного часа и порционно при перемешивании прибавляли 4,92 г пирогенного диоксида кремния. Смесь перемешивали в течение трех часов при комнатной температуре. Полученную смесь термостатировали при 100°C в течение разного промежутка времени (0, 6, 16 ч). После чего к полученной смеси прибавляли 6,0 г суспензии,

содержащей молекулярный темплат (зародыши ZSM-5), перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч и термостатировали при 180°C в течение 48 ч. Полученный материал промывали дистиллированной водой, сушили при 60°C и прокаливали при 550°C в течение 5 ч. Полученную натриевую форму материала помещали в 0,5 М раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и перемешивали смесь при 85°C в течение 2 ч, после чего отфильтровали, промывали дистиллированной водой и повторяли процедуру еще два раза. Далее материал отфильтровывали, сушили и прокаливали при 550°C. Образцы, термостатированные в течение 0, 6 и 16 ч далее обозначены как ZSM-5/MCM-41(0), ZSM-5/MCM-41(6) и ZSM-5/MCM-41(16), соответственно.

### 3.7 Нанесение переходных металлов на микро-мезопористые носители

Все синтезированные материалы были использованы в приготовлении Ni-W катализаторов с массовым содержанием металлов в пересчете на оксиды 32,7 масс. %  $\text{WO}_3$  и 20,0 масс. % NiO. Нанесение металлов осуществляли в одну стадию пропиткой по влагоёмкости. В качестве источников переходных металлов использовали метавольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и шестиводный нитрат никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образец в количестве 1,0 г помещали в бюкс и при перемешивании шпателем прибавляли к нему 0,74 г метавольфрамата аммония и 1,64 г нитрата никеля в 0,5 М растворе щавелевой кислоты. Смесь тщательно перемешивали в течение 30 минут, бюкс закрывали крышкой и оставляли на ночь. Открытый бюкс с образцом помещали в сушильный шкаф и сушили с циркуляцией воздуха в течение 3 ч при 90°C, периодически перемешивая смесь шпателем. После этого сушили при температуре 120°C в течение 3 ч. Образец переносили в фарфоровую чашку и прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 4 ч.

Процесс перевода оксидной формы катализаторов в сульфидную форму проводили в стальном автоклаве объемом 50 мл, снабженном магнитной мешалкой. В качестве сульфидирующего агента использовали раствор серы в толуоле, а также диметилдисульфид (ДМДС) в *n*-гептане. В автоклав помещали 1,0 г образца NiO- $\text{WO}_3$ /носитель, прибавляли к нему 0,7 г элементарной серы и

5,0 мл толуола (1,36 г *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 1,0 г ДМДС). Серу предварительно растирали в ступке до мелкодисперсного состояния. Автоклав заполняли водородом до давления 50 атм., помещали в печь и нагревали до 350°C при интенсивном перемешивании в течение 5 ч. По окончании реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали давление. Полученный катализатор Ni-W/носитель трижды промывали горячим толуолом, затем сушили в токе аргона на водяной бане при 60°C в течение 2 ч.

### **3.8 Формовка носителей катализаторов в виде экструдатов**

Для приготовления формованных носителей сначала готовили смесь, состоящую из микро-мезопористого материала и бемита, перемешивали ее и растирали в ступке до получения гомогенной смеси. После этого к растертому порошку добавляли 1% раствор азотной кислоты, непрерывно перемешивая густеющую смесь. Нагревая ее с помощью технического фена, получали «тестообразную» массу. Полученную массу продавливали через фильеры с диаметром выходного отверстия 0,8 мм, после чего сушили сначала при комнатной температуре в течение суток, затем при 95°C и прокаливали при 550°C в течение 5 ч. Были получены экструдаты с содержанием микро-мезопористого компонента 70 масс. %.

### **3.9 Модельные смеси и углеводородные фракции для гидродеароматизации**

Для изучения гидрирования моно- и диароматических соединений использовались следующие растворы в *n*-гептане, содержащие

следующие растворы в *n*-гептане, содержащие :

- 1) 5 масс. % 2-метилнафталина;
- 2) 15 масс.% нафталина и 25 масс. % толуола;

При изучении влияния серы на результаты гидрирования в автоклаве, в модельную смесь добавляли дибензотиофен в количестве 1200 мг/кг в пересчете на серу.

Метилнафталиновая фракция, получаемая ректификацией поглотительного масла каменноугольной смолы, была использована в каталитических

экспериментах по гидродеароматизации. Состав фракции: 2-метилнафталин 63,0%; 1-метил нафталин 30,7%; нафталин 2,4%; дифенил 2,4%; метилбензотифен (смесь 2- и 6- изомеров) 0.6%; не идентифицированные компоненты – 0.9%; содержание серы 3660 м.д.

Фракция ЛГКК содержала 3500 м.д. серы, 28 масс. % моноароматических углеводородов, 23,8 масс. % диароматических углеводородов, 3,5 масс. % полиароматических углеводородов.

### **3.10 Методика проведения каталитических экспериментов по гидродеароматизации в автоклаве**

Реакцию проводили в автоклаве (внутренний объем 45 см<sup>3</sup>), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В автоклав загружали 100 мг мелкорастёртого катализатора и 3 мл субстрата. При проведении каталитических экспериментов с метилнафталиновой фракцией количество катализатора увеличивали до 200 мг, а в случае нефтешламов – до 500 мг. Автоклав заполняли водородом до давления 5 МПа (9 МПа в случае нефтешламов). Реакцию проводили в интервале температур от 300 до 400°С при постоянном перемешивании в течение заданного времени (от 0,5 до 9 ч). После окончания реакции автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, давление снижали до атмосферного. Анализ продуктов проводили методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии. Оксидная форма катализатора предварительно была сульфидирована в автоклаве под давлением водорода 50 атм. при 350°С в течение 5 ч.

### **3.11 Методика проведения каталитических экспериментов по гидродеароматизации в проточном режиме**

Активность катализатора промышленного катализатора сравнения АГКД-400 и катализаторов на основе материалов ZSM-5/SBA-15(1) и ZSM-5/MCM-41(16) исследовали на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Схема установки приведена на рисунке 41. Установка состояла из стального реактора внутренним диаметром 20 мм, помещенного в трубчатую печь с регулируемым нагревом. Реактор был соединен с приемником для сбора жидких

продуктов с отводом образующихся газов, а также с линией подачи сырья и водорода в реактор. Приемник для сбора жидких продуктов термостатирован при 14°C. Катализатор в количестве 11,0 г загружали в реактор на сетку из стали следующим образом: вначале загружали слой инертного материала, затем 11,0 г катализатора (10 см<sup>3</sup>), а затем насыпали еще один слой инертного материала. Сырье подавали жидкостным насосом со скоростью 20,0 мл/ч. Объемная скорость подачи легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) составляла 2,0 ч<sup>-1</sup>; давление водорода 50 атм.; объемное соотношение водород: сырье = 300:1. Отбор проб осуществляли через 6 ч после начала подачи сырья.

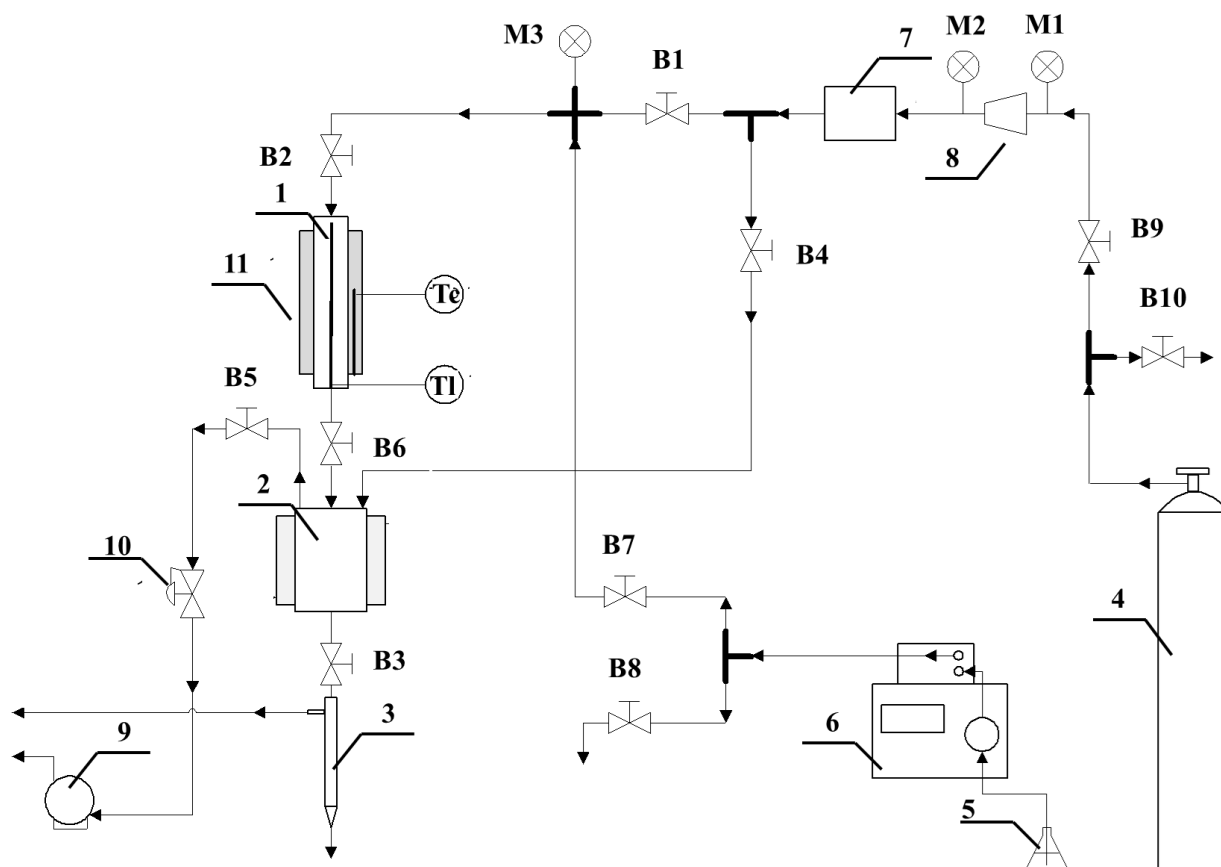


Рисунок 41 – Схема лабораторной установки для гидродеароматизации дизельных фракций. М1-М3 – манометры, В1-В10 – вентили, 1 – реактор, 2 – Сепаратор, 3 – Приемник для сбора жидких продуктов, 4 – Баллон с водородом, 5 – Сырьевая емкость, 6 – Насос, 7 – Регулятор расхода газа, 8 – Регулятор давления "после себя", 9 – газосчетчик, 10 – Регулятор давления "до себя", 11 - печь

Все катализаторы непосредственно перед проведением экспериментов по гидродеароматизации ЛГКК был подвержены предварительной процедуре активации – сульфидирования 1%-ным раствором диметилдисульфида в ЛГКК в проточном реакторе при скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$ , давлении водорода 5 МПа и температуре, изменяющейся в течение процесса сульфидирования по следующей схеме:

I. Сушка катализатора

1. Подача в реактор водорода с объемной скоростью  $1000 \text{ ч}^{-1}$  при давлении 20 атм.
2. Нагрев катализатора до  $140^\circ\text{C}$  со скоростью  $30^\circ\text{C}/\text{час}$
3. Сушка при  $140^\circ\text{C}$  в течение 4-х часов
4. Уменьшение скорости потока водорода до рабочих значений

II. Смачивание катализатора

1. Увеличение давления водорода до 30 атм.
2. Смачивание катализатора ЛГКК при объемной скорости подачи сульфидирующей смеси  $2 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{H}_2/\text{сырье}=300:1$

III. Сульфидирование катализатора

1. Увеличение температуры до  $240^\circ\text{C}$  со скоростью  $25^\circ\text{C}/\text{час}$
2. Осернение катализатора при  $240^\circ\text{C}$  в течение 10 ч (при объемной скорости подачи сульфидирующей смеси  $2 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении  $\text{H}_2/\text{сырье}=300:1$ )
3. Увеличение температуры до  $340^\circ\text{C}$  со скоростью  $25^\circ\text{C}/\text{час}$
4. Осернение катализатора при  $240^\circ\text{C}$  в течение 6 ч

### 3.12 Анализ состава продуктов гидрирования методом ГЖХ

Количественный анализ жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Кристалл-Люкс с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной 64 колонкой Petrocol TM (Supelco),  $0,25 \text{ мм} \times 50 \text{ м}$ , газ-носитель – гелий при программировании температуры, указанном в таблице 13.

*Таблица 13 – Программирование температуры колонки при анализе  
продуктов гидрирования*

Точка нагрева	T, °C	Время выдержки, мин	Скорость нагрева до след. точки, °C/мин
1	60	10	10
2	80	10	10
3	150	10	10
4	200	60	0

Обсчет хроматограмм производился при помощи программного обеспечения NetChrom 2.1.

### **3.13 Анализ состава продуктов методом хроматомасс-спектрометрии**

Качественный состав жидких продуктов гидрирования модельных смесей определяли методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм), газ-носитель – гелий (1,5 см<sup>3</sup>/мин). Программирование температуры проводили в следующем режиме: выдержка при 34 °C в течение 5 мин, затем нагрев до 290°C со скоростью 10°C/мин, затем выдержка в течение 10 мин. Обработка результатов проводилась с использованием программного комплекса Xcalibur. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеке, прилагаемой к программе.

### **3.14 Определение содержания серы в продуктах**

Содержание общей серы в ЛГКК и продуктах гидродеароматизации определяли флуоресцентным методом на приборе Multi EA3100 с детектором HORIBA APSA-360A. Перед анализом продукты гидрооблагораживания ЛГКК дважды обрабатывали 10%-ным раствором NaOH при комнатной температуре для удаления растворенного сероводорода. Обработанные пробы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и осушали молекулярными ситами, размер пор 3Å



### 3.15 Определение содержания ароматических углеводородов в ЛГКК

Количественное содержание ароматических углеводородов в ЛГКК и продуктах его гидрирования определяли методом ВЭЖХ на аналитическом приборе Knauer с рефрактометрическим детектором Smartline 2300 (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин, температура анализа 20 °С) по ГОСТ Р ЕН 12916-08.

### 3.16 Анализ тяжелых нефтяных остатков и продуктов их гидрирования

Анализ нефтепродуктов проводился с применением экстракции четыреххлористым углеродом, при этом органическая фаза переходит в растворитель. Твердая фаза остается в капсуле и определяется количественно. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Фазовый и элементный состав нефтешлама

Элементный анализ, масс. %				
С	Н	N	S	O
81,4	11,2	1,1	2,2	4,1
Фазовый состав, масс. %				
Нефтепродукты				30,1
Вода				51,8
Механические примеси				18,1

Для анализа нефтепродуктов была использована нефтяная фаза, полученная при экстракции проб нефтешламов четыреххлористым углеродом, так как данная методика (ПНД Ф 16.2.2.22-98 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектromетрии») позволяет получить максимальное количество нефтепродукта, пригодного для проведения дальнейших анализов.

Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в нефтешламе осуществлялось методом Прегла-Думоса сжиганием в присутствии чистого кислорода с последующим разделением на хроматографической колонке.

Определение элементов осуществляется на основе содержания в продуктах сгорания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ . на приборе Micro Cube Elementar.

Фракционный состав нефтешлама и продуктов его гидрирования определяли методом имитированной дистилляции согласно ГОСТ Р 54291-2010 «Сырая нефть. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения». Анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» с ПИД, капиллярной колонкой Petrocol™ (Supelco) 5 м при программировании температуры от 50 до 310°C. Обсчет хроматограмм производился при помощи программы NetCrom v2.1.

### **3.17 Методы исследования физико-химических характеристик микро-мезопористых материалов и катализаторов**

Характеристики пористой структуры носителей определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч до давления  $3 \times 10^{-3}$  атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели BET (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,2$ . Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЖН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,95$ .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\theta$ - $2\theta$  геометрия) в диапазоне углов  $3$ - $120^\circ 2\theta$  с шагом  $0,01$ - $0,02^\circ 2\theta$  и временем накопления сигнала не менее 0.3 сек на точку. В некоторых случаях оценку размеров кристаллитов проводили по уширению линий, используя формулу Шерера:  $D(\text{Å}) \sim 0,94\lambda/\Delta(2\theta)\cos(\Theta)$  (0.94 – постоянная Шерера,  $\Delta(2\theta)$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\Theta$  – угол дифракции)

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов микро-мезопористых алюмосиликатов и сульфидных катализаторов были выполнены на приборе JEM-2100, разрешение изображения: 0,19 нм при 200 кВ. При

статистической оценке размерных характеристик более 100 частиц активного компонента на различных ПЭМ-снимках для каждого катализатора, было получено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в мультислойных агломератах с помощью метода, описанного в [113].

Морфологию синтезированных материалов и катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss NVision 40 со встроенными детекторами: Instruments X-Max detector и EsB детектор обратно рассеянных электронов. Увеличение до 500000х, пространственное разрешение 4 нм при 30 кВ.

Кислотность микро-мезопористых материалов определяли на приборе УСГА-101. Для этого исследуемый образец в виде фракции 0,5-0,25 мм массой ~0,1 г помещали в кварцевый реактор между слоями кварца фракции 1-0,5 мм. Образец обрабатывали в токе гелия при 500°C в течение 1 ч с последующей продувкой азотом. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом, при температуре 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч со скоростью продувки гелием 30 мл/мин. Для получения кривой ТПД образец остужали до 50-60°C и постепенно повышали температуру до 500°C со скоростью 8°/мин. Сигналы от катарометра и от датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы ЕСОСНРОМ.

Регистрацию спектров ЯМР производили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 с магнитным полем 9,4 Тс, что соответствует рабочим частотам  $^{27}\text{Al}=104.23$  МГц. Спектры ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  записывали для воздушно-сухих образцов при вращении под магическим углом (54,7°) с частотой 12 кГц и использованием ротора 4 мм  $\text{ZrO}_2$ . В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) использовался 1М водный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Для регистрации спектров использовалась одноимпульсная последовательность (15°-импульс). Период повторения импульсной последовательности составлял 0,5 с. Количество повторов – 2048.

ИК спектры исследуемых образцов были получены на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с использованием многократного искажения полного внутреннего отражения на кристалле ZnSe с разрешением в  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ , спектры были записаны путем усреднения 100 сканирований.

Исследования сульфидных катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на приборе VersaProbeII, ULVAC-PHI. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K $\alpha$  – излучение (1486,6 эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр области анализа составлял 200 мкм. Деконволюцию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

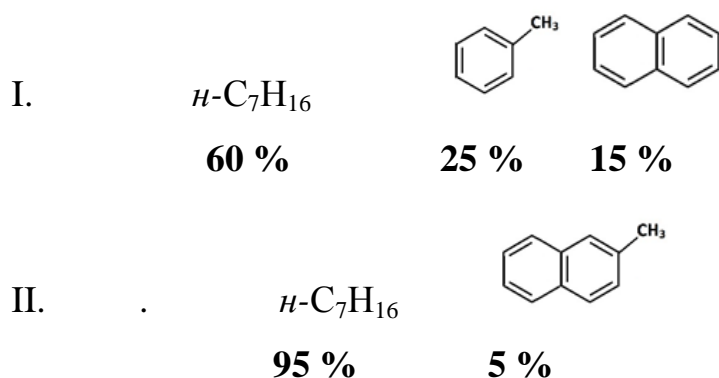
Как следует из литературного обзора, активность гетерогенных катализаторов гидродеароматизации, содержащих сульфиды переходных металлов, зависит как от типа и количества нанесенных металлов, так и от свойств носителя. В настоящее время известно значительное количество публикаций, в которых показано, что высокая глубина гидрирования ароматических соединений в нефтяных фракциях достигается на сульфидных катализаторах, содержащих сульфид вольфрама, промотированный никелем [11, 50]. В качестве носителей катализаторов деароматизации используются композиции, содержащие кислотный компонент (цеолит, аморфный алюмосиликат) и связующее ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Кислотный компонент выполняет функцию носителя для активной гидрирующей фазы и обеспечивает протекание кислотно-катализируемых процессов. Так, например, реакция гидродециклизации, катализируемая сильными кислотными центрами, способствует получению углеводородов с высоким цетановым числом и смещению равновесия процесса гидрирования в сторону образования алкилнафтен и алкиларенов.

Носитель для катализатора гидродеароматизации средних дистиллятов должен обладать определенными текстурными свойствами, в частности, высокой удельной поверхностью, а также оптимальным спектром кислотности. Так, с одной стороны, он должен иметь большое число кислотных центров для увеличения дисперсности активной фазы и активности в процессе гидрообессеривания за счет специфической адсорбции сернистых соединений. С другой стороны, наличие большого числа сильных кислотных центров в катализаторе приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и снижению выхода целевой фракции. Кроме того, пористая система носителя должна обеспечивать свободный доступ молекул сырья к активным центрам катализатора без диффузионных ограничений.

Структурированные микро-мезопористые алюмосиликаты могут обеспечить оптимальное сочетание текстурных и кислотных свойств благодаря особенностям своего строения. В настоящей работе в качестве носителя использовались

алюмосиликаты ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15 и ZSM-5/MCM-41, сочетающие различные типы цеолитов и мезопористых материалов. На основе этих микро-мезопористых алюмосиликатов получены NiW–содержащие катализаторы гидрирования ароматических углеводородов и изучена их активность в гидрировании модельных смесей, содержащих сернистые соединения, а также в гидродеароматизации метилнафталиновой фракции, тяжелых нефтяных остатков и легкого газойля каталитического крекинга.

Для оценки активности катализаторов гидродеароматизации в качестве модельных смесей используются, чаще всего, либо раствор ароматического соединения (нафталин, тетралин, фенантрен) в *n*-алкане, либо смеси моноциклических (таких как толуол, тетралин) и бициклических ароматических углеводородов, также в виде раствора в *n*-алкане. В последнем случае подбирают такой состав смеси, который наилучшим образом моделирует по содержанию моно- и диароматических соединений дизельные фракции, прошедшие гидроочистку. Поэтому в настоящей работе в качестве основных модельных смесей были выбраны растворы следующего состава (масс.%):



Выбор 2-метилнафталина в качестве модельного углеводорода основан на том, что он является типичным представителем ароматических углеводородов с двумя конденсированными кольцами, содержащихся в дизельных фракциях. В качестве сернистого соединения выбрали ДБТ, так как он сам и его гомологи, такие как диметилдбензотиофены, наиболее трудно удаляются из дизельных фракций при гидроочистке на сульфидных катализаторах.

#### **4.1 Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористые материалы типа ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15**

На первом этапе работы стояла задача получения структурированных микро-мезопористых алюмосиликатов, обладающих оптимальными кислотными характеристиками и высокой удельной поверхностью.

Были получены четыре различных типа микро-мезопористых алюмосиликатов, обладающих высокой удельной поверхностью и различной кислотностью. На их основе были синтезированы сульфидные Ni-W катализаторы и изучена их активность в гидрировании ароматических соединений в модельных смесях и в нефтяных фракциях.

##### **4.1.1 Синтез и физико-химические характеристики микро-мезопористых материалов**

Первый тип носителя - структурированный микро-мезопористый алюмосиликат типа ZSM-5/SBA-15(1), был получен битемплатным синтезом. В качестве источника кремния и алюминия использовались тетраэтоксисилан  $(\text{EtO})_4\text{Si}$  и изопропоксид алюминия (*изо*-PrO) $_3\text{Al}$  соответственно, в качестве мезоструктурирующего агента – триблоксополимер полиэтилен- и полипропиленоксида Pluronic P123,  $(\text{EtO}_{20}\text{PrO}_{70}\text{EtO}_{20})$ , молекулярная масса 5800, в качестве микроструктурирующего агента – тетрапропиламмоний гидроксид ТРАОН (20-ный % раствор в воде).

При приготовлении структурированных микро-мезопористых алюмосиликатов второго типа (BEA/SBA-15) был использован метод кристаллизации цеолитов в прокаленном мезопористом материале. В качестве источника кремния выступали тетраэтоксисилан  $(\text{EtO})_4\text{Si}$  и кремний, входящий в состав мезопористого материала SBA-15, в качестве источника алюминия – вторбутоксид алюминия (*втор*-BuO) $_3\text{Al}$  и в качестве микроструктурирующего агента применяли тетраэтиламмоний гидроксид ТЕАОН (35%-ный раствор).

Структурированный микро-мезопористый алюмосиликат типа BEA/TUD получали мезоструктурированием цеолита BEA. Источником кремния являлись

тетраэтоксисилан  $(EtO)_4Si$  и кремний, входящий в состав коммерческого цеолита BEA, источником алюминия – только алюминий, входящий в состав коммерческого цеолита BEA. В качестве мезоструктурирующего агента использовали триэтаноламин.

Синтез структурированного микро-мезопористого носителя типа ZSM-5/SBA-15 (2) проводился путем приготовления мезопористого материала SBA-15 и дальнейшей кристаллизации в его стенках цеолита. Источником кремния служили тетраэтоксисилан  $(EtO)_4Si$  и сам мезопористый материал SBA-15. В качестве источника алюминия использовали алюминат натрия  $NaAlO_2$  и в качестве микроструктурирующего агента – тетрапропиламмоний гидроксид ТРАОН (20%-ный раствор).

Согласно данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, полученные материалы имеют удельную поверхность от 290 до 400  $m^2/g$  и средний размер пор от 9 до 14 нм (таблица 15). Наибольшей удельной поверхностью (400  $m^2/g$ ) обладал образец ZSM-5/SBA-15(1), полученный битемпературным синтезом. Следует отметить, что изотермы адсорбции-десорбции материалов ZSM-5/SBA-15(1) и BEA/TUD занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов и I типом, характерным для микропористых материалов (рисунок 42). Для образца типа BEA/SBA-15 изотерма адсорбции/десорбции явно не относится к I и IV типу. Изотерма адсорбции/десорбции материала ZSM-5/SBA-15(2) относится к IV типу, что косвенно указывает на наличие регулярной мезопористой структуры.

Таблица 15 – Текстульные характеристики микро-мезопористых материалов

Материал	Si/Al в геле ат.	$S_{уд.}, m^2/g$	$D_{пор}, nm$	$S_{микро}, m^2/g$
BEA/SBA-15	18*	287	13,7	23
ZSM-5/SBA-15(1)	34	400	9,0	63
BEA/TUD	34	250	11,9	-
ZSM-5/SBA-15(2)	36*	330	11,6	45

\* атомные отношения Si/Al указаны без учета Si, входящего в состав SBA-15



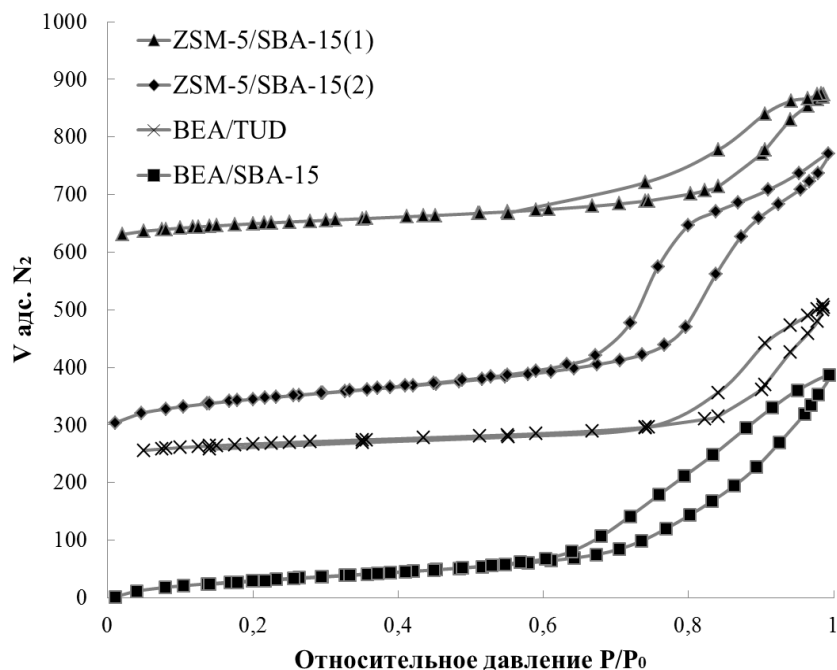


Рисунок 42 – Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцов ZSM-5/SBA-15(1, 2), BEA/TUD, BEA/SBA-15.

Для доказательства наличия мезопористой структуры материалы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 43). На микрофотографиях ПЭМ отчетливо видно наличие мезопор, а также гексагональная упаковка в материалах, содержащих мезопористый аморфный SBA-15 (ZSM-5/SBA-15(1,2)). В образце BEA/SBA-15 поры мезо-размера не видны из-за того, что во время нанесения геля, содержащего цеолит BEA, на SBA-15 мезопористая структура была частично разрушена, что подтверждает ход изотермы адсорбции/десорбции азота и увеличение среднего диаметра пор более чем в 2 раза по сравнению с исходным материалом SBA-15. Пропитку и дальнейшее термостатирование мезопористого SBA-15 в случае материала ZSM-5/SBA-15(2) проводили с использованием глицерина в качестве среды кристаллизации, что предотвратило данный эффект.

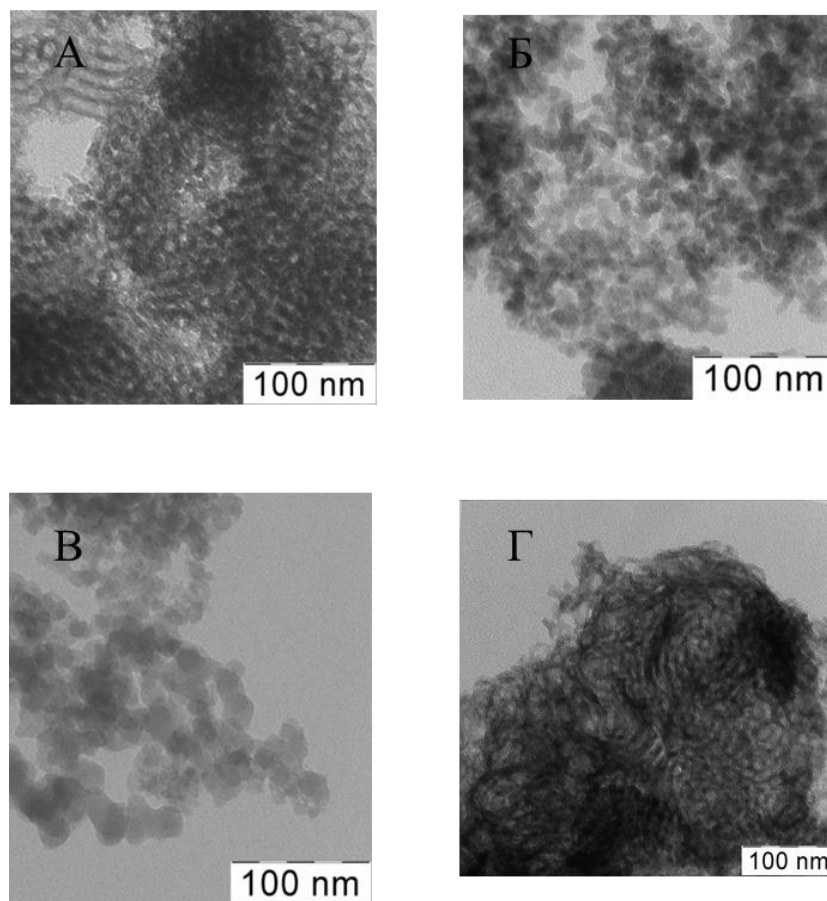


Рисунок 43 – Микрофотографии ПЭМ: А) ZSM-5/SBA-15(1), Б) BEA/TUD, В) BEA/SBA-15, Г) ZSM-5/SBA-15(2).

Фазовый состав полученных материалов был изучен методом рентгенофазового анализа. Присутствие рефлексов в области значений углов  $5-10^\circ$  и  $20-30^\circ$  на рентгенограмме образца BEA/TUD свидетельствует о наличии кристаллической структуры цеолита BEA (рисунок 44 А). Для материалов ZSM-5/SBA-15(1,2) явно выраженные рефлексии отсутствуют, но наблюдаются широкие рефлексии в области  $5-10^\circ$  и  $15-30^\circ$ , относящиеся к фазе цеолита ZSM-5. С использованием уравнения Шеррера  $D(\text{Å}) \sim 0.94\lambda/\Delta(2\theta)\cos(\theta)$  ( $0.94$  – постоянная Шеррера,  $\Delta(2\theta)$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  – угол дифракции) был определен средний размер кристаллитов. В материалах ZSM-5/SBA-15(1,2) присутствуют кристаллиты размера до 5 нм. Эти значения сопоставимы с размером элементарной ячейки цеолита (рисунок 44 Б). Для материала BEA/SBA-15 рефлекс в области  $5-10^\circ$  отсутствует, что, по-видимому, связано с его аморфной природой.

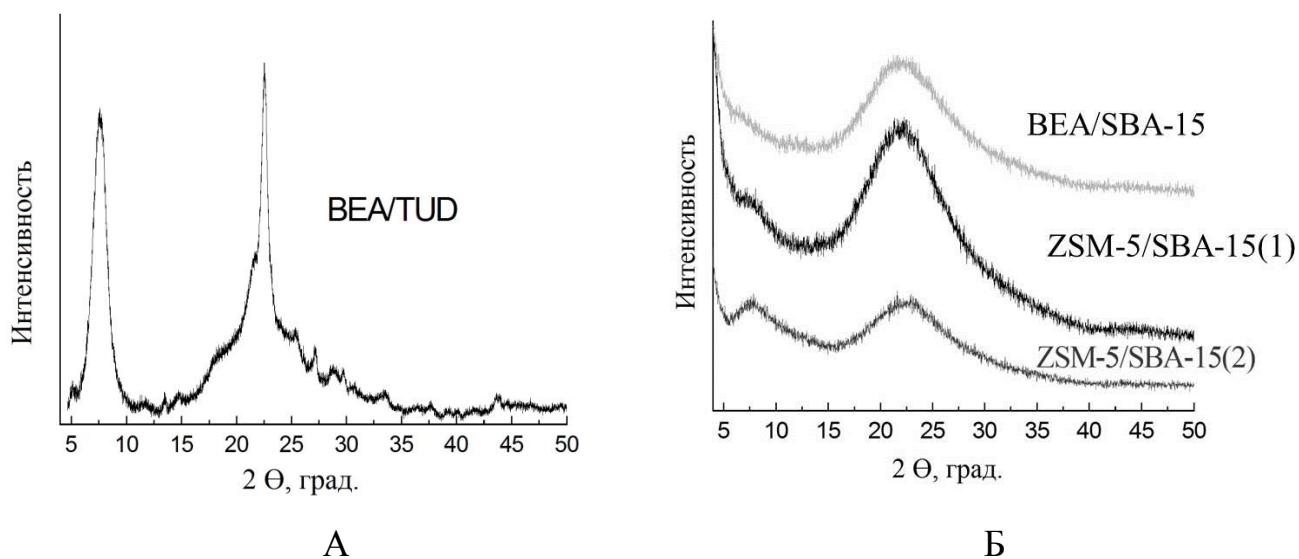


Рисунок 44 – Данные РФА для микро-мезопористых материалов: А) BEA/TUD, Б) ZSM-5/SBA-15(1), BEA/SBA-15, ZSM-5/SBA-15(2).

При получении микро-мезопористых алюмосиликатов важным является вопрос о том, в каком виде находится в них алюминий. Если атом алюминия изоморфно замещает атом кремния в структуре алюмосиликата, то алюминий будет находиться в тетраэдрическом состоянии, при формировании фазы оксида алюминия – в октаэдрическом состоянии. Для установления состояния атомов алюминия в материале использовали метод ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . Как видно из данных, приведенных на рисунке 45, в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  образца ZSM-5/SBA-15 (1) присутствуют два сигнала, из которых наиболее интенсивный сигнал при  $\delta = 54$  ppm соответствует атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в структуре материала. Доля вне решеточного алюминия в октаэдрическом состоянии, образующегося в результате неполной кристаллизации цеолита (а в случае материала BEA/TUD – частичного растворения цеолита BEA) сравнительно мала. В то же время в материалах BEA/SBA-15 и ZSM-5/SBA-15(2) содержится значительное количество вне решеточного алюминия, что косвенно свидетельствует о небольшой доле алюминия в решетке цеолита.

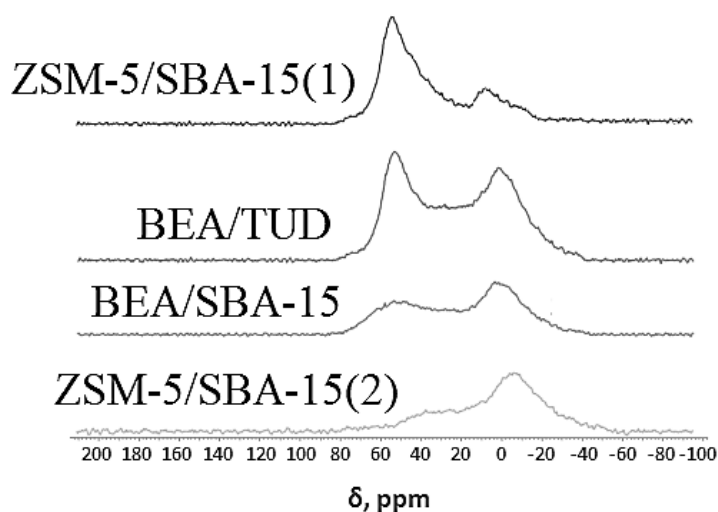


Рисунок 45 – Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  микро-мезопористых материалов

Принимая во внимание результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА, можно констатировать, что образец BEA/SBA-15 имеет аморфную природу, а образец ZSM-5/SBA-15(2) содержит в основном цеолит с высоким модулем – с низким содержанием алюминия в решетке. Алюминий в их составе преимущественно находится в виде отдельных аморфных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей кислотностью обладает материал ZSM-5/SBA-15(1) (рисунок 46). Для него характерно наличие большего числа кислотных центров средней силы и сильных кислотных центров по сравнению с остальными образцами. В материале BEA/TUD присутствуют в основном кислотные центры слабой и средней силы. Кривые термодесорбции имеют выраженные максимумы около  $190^\circ\text{C}$ , соответствующие слабым кислотным центрам, неявные максимумы около  $320^\circ\text{C}$ , соответствующим кислотным центрам средней силы, и неявные максимумы при  $550^\circ\text{C}$ , соответствующие сильным кислотным центрам.

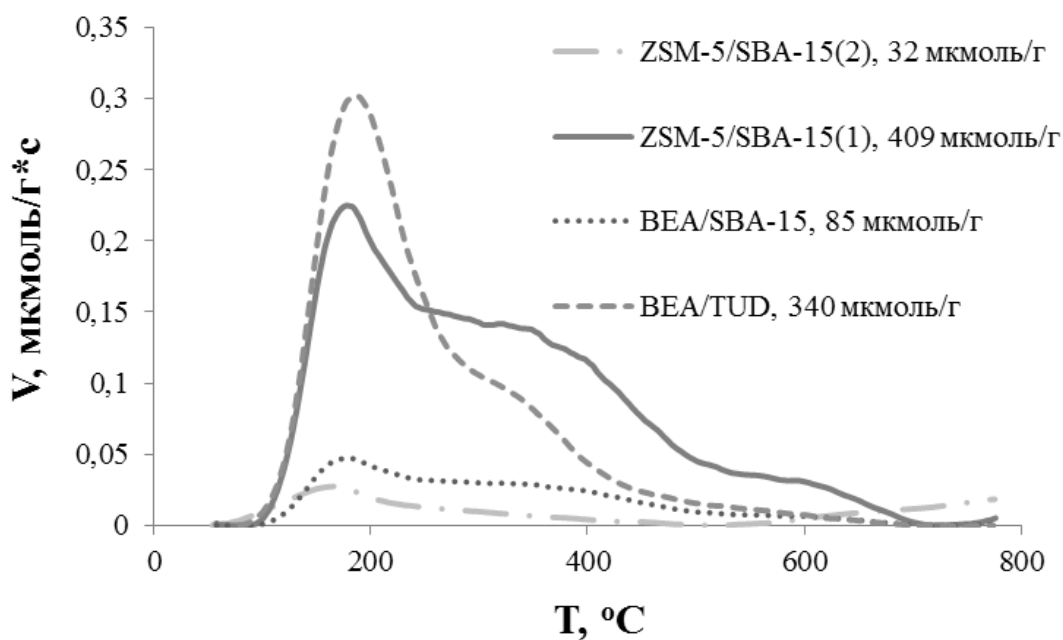


Рисунок 46 – Спектры ТПД аммиака микро/мезопористых материалов.

Образец BEA/SBA-15 имеет аморфную природу, при этом в его структуре содержится значительное количество вне решеточного октаэдрического алюминия, вследствие чего он обладает низким значением кислотности. Образцы ZSM-5/SBA-15(2), BEA/TUD и ZSM-5/SBA-14(1) содержат кристаллиты цеолитов, причем в последнем материале размер кристаллитов составляет менее 5 нм. Стоит отметить, что данный образец практически не содержит вне решеточного алюминия и содержит сильные кислотные центры и кислотные центры средней силы. Образец ZSM-5/SBA-15(2) обладает самой низкой кислотностью (32 мкмоль/г), по-видимому, из-за того, что содержит в основном цеолит с высоким модулем.

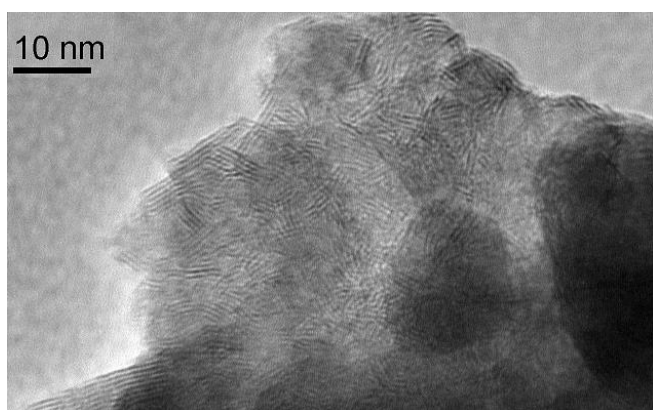
#### 4.1.2 Приготовление и исследование NiW-катализаторов на основе микро-мезопористых материалов

В научной литературе, посвященной изучению активности катализаторов в гидропроцессах различных нефтяных фракций, описывается приготовление носителя для катализатора в виде порошка, либо в виде экструдатов (в случае если процесс проводят в проточном режиме). После чего на прокаленный носитель наносят активную фазу. Пропитка носителей играет важную роль в синтезе катализатора, так как именно на этой стадии происходит взаимодействие

соединений Ni и W с пористой системой носителя, что в конечном итоге определяет морфологию и состав активной фазы. В большинстве работ пропитка носителя по влагоемкости проводится в водном растворе солей переходных металлов [114–116]. В литературном обзоре было отмечено, что пропитка носителей раствором солей Ni и W в щавелевой кислоте позволяет получить более активные катализаторы за счет удаления внеклеточного алюминия и раскрытия заблокированных пор Al-SBA-15 [47]. Кроме того, присутствие полидентантных лигандов обеспечивает формирование биметаллической активной фазы за счет образования хелатных комплексов [117].

Поэтому для получения высокоактивных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций в настоящей работе была проведена серия экспериментов по получению сульфидных катализаторов с применением различных вариантов пропитки кислотных носителей. Для изучения влияния способа нанесения металлов на состав и морфологию активной фазы в качестве кислотного компонента сульфидных катализаторов был выбран коммерческий цеолит ZSM-5 марки Zeolyst с соотношением Si/Al = 23 (CBV 55246). Пропиткой по влагоемкости растворами солей  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 0,5 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и в дистиллированной воде были получены два типа катализаторов. После этого нанесенные катализаторы сушили, прокачивали и сульфидировали раствором элементарной серы в толуоле. Общая формула катализаторов NiW/ZSM-5.

Полученные катализаторы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 47 представлены микрофотографии NiW/ZSM-5 катализаторов, полученных различным способом нанесения активной фазы.



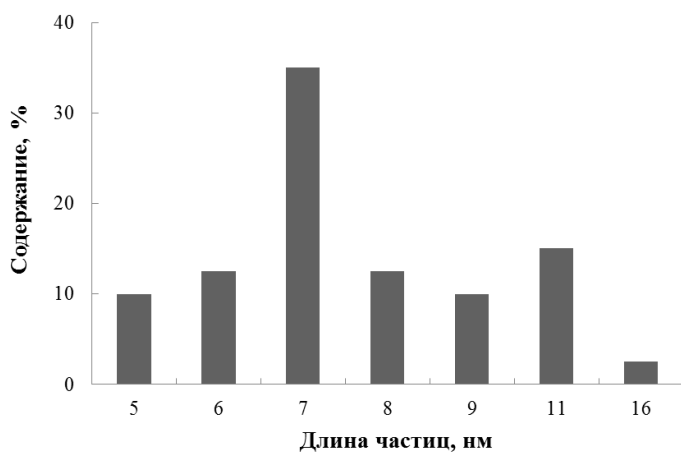
А



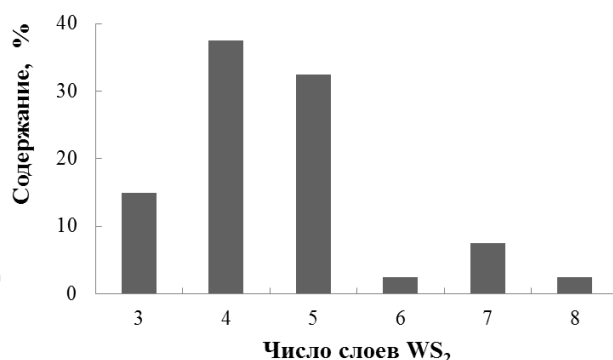
Б

Рисунок 47 – Микрофотографии катализаторов NiW/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте (А) и в водном растворе (Б)

На микрофотографиях отчетливо видна слоистая упаковка частиц  $WS_2$ . Для изучения влияния типа пропиточного раствора на морфологию полученных сульфидных частиц были рассчитаны распределения сульфидных частиц по их длине и по количеству слоев в одной наночастице с использованием метода, описанного в [113] (рисунок 48, 49).



А



Б

Рисунок 48 – Распределение сульфидных частиц в катализаторе NiW/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте, по их длине (А) и по количеству слоев (Б)

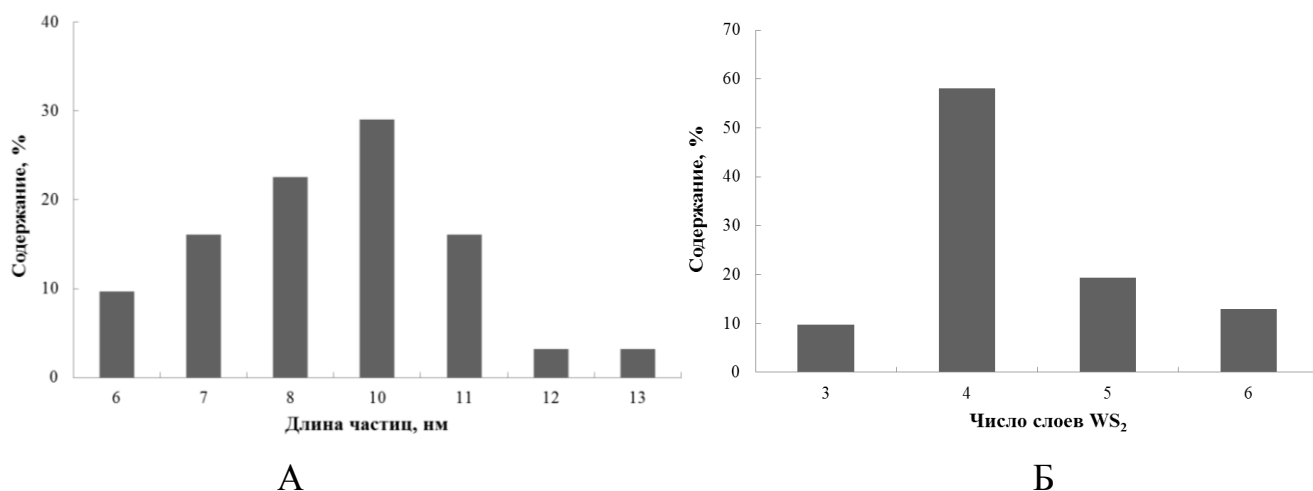


Рисунок 49 – Распределение сульфидных частиц в катализаторе NiW/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита в водном растворе солей Ni и W, по их длине (А) и по количеству слоев (Б)

Средняя длина сульфидных частиц в катализаторе, полученном водной пропиткой, составляет  $\bar{L} = 8,4$  нм, а среднее число слоев  $\bar{N} = 4,4$ , присутствие щавелевой кислоты уменьшает значение средней длины частиц до  $\bar{L} = 7,4$  нм, причем среднее число слоев существенным образом не изменяется ( $\bar{N} = 4,6$ ) при более широком распределении частиц по числу слоев. Изменение морфологии активной фазы влечет за собой изменение распределения активных центров, согласно реберно-обручевой модели: с уменьшением средней длины частиц увеличивается доля активных центров, расположенных на углах, по отношению к активным центрам, расположенным на ребрах.

Наряду с морфологией существенную роль играет ее фазовый состав. Соответствующие данные были получены с использованием РФЭС. Спектры катализаторов NiW/ZSM-5 содержат пики, относящиеся к соединениям Ni, W, S, Si, C. Присутствие углерода в катализаторах связано с процессом сульфидирования, так как сульфидирующая смесь состояла из элементарной серы и толуола. Для определения фазового состава соединений W и S была проведена деконволюция W4f и S2p уровней. Обработанные спектры представлены на рисунке 50. Количественный фазовый состав приведен в таблице 16.



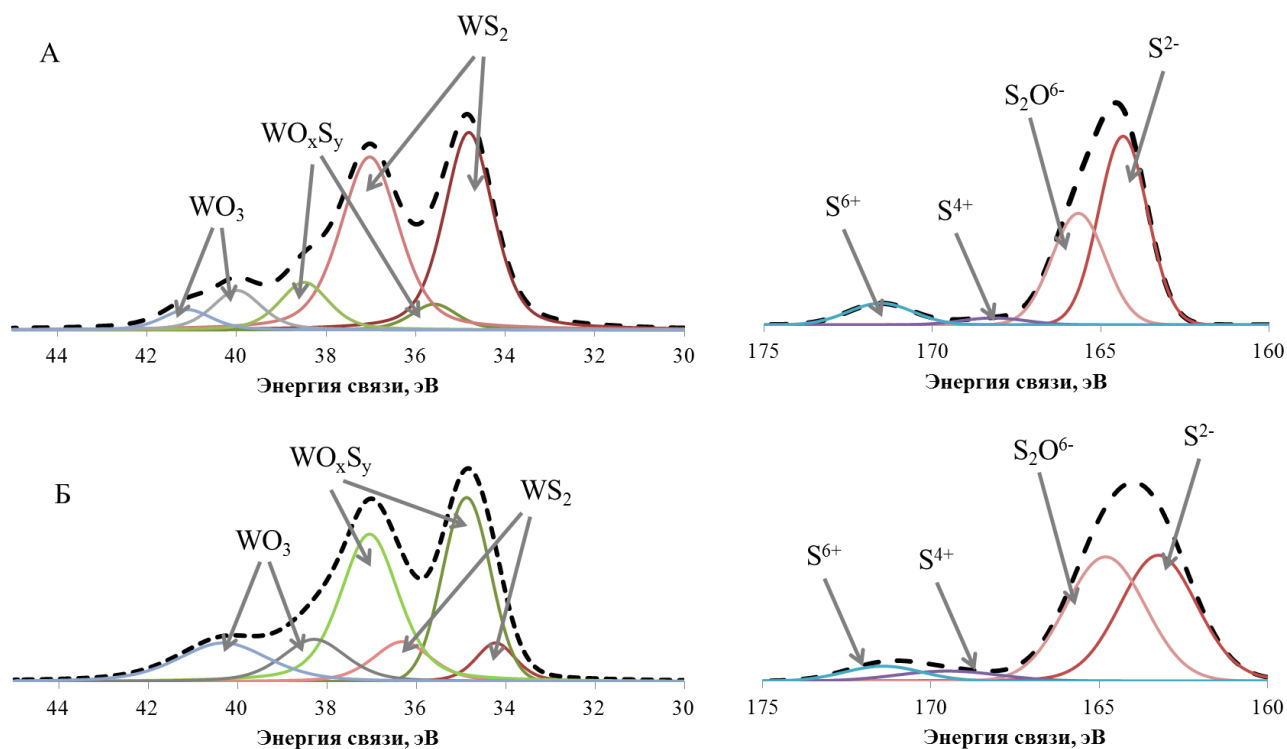


Рисунок 50 – РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5 W4f и S2p уровня, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте (А) и в водном растворе (Б)

Согласно приведенным данным, вольфрам находится в сульфидной фазе –  $WS_2$ , оксисульфидной –  $WO_xS_y$  и оксидной –  $WO_3$ . Атомная концентрация вольфрама в виде  $WS_2$  в катализаторе NiW/ZSM-5, полученном с помощью пропитки в растворе щавелевой кислоты, составляет 75,4 %, в то время как бóльшая часть вольфрама в катализаторе NiW/ZSM-5, полученном с помощью водной пропитки, находится в оксисульфидной форме. Низкое содержание сульфидной фазы дополнительно подтверждается спектром S2p уровня. Согласно приведенным данным, сера в катализаторе находится в четырех фазах: сульфидной  $S^{2-}$ , оксисульфидной –  $S_2O_6^{6-}$ , сульфитной –  $SO_3^{2-}$ , а также в виде сульфата  $SO_4^{2-}$ . В образце с бóльшим содержанием фазы  $WS_2$ , сера также находится, в основном, в виде сульфида. В то время как в образце с высоким содержанием оксисульфида вольфрама сера преимущественно находится в сульфоксидных формах. Кристаллиты оксидов металлов, в случае водной

пропитки, по-видимому, менее диспергированы на поверхности цеолита, за счет чего процесс сульфидирования может протекать не полностью.

Таблица 16 - Данные РФЭС для катализаторов NiW/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте и в водном растворе

Элемент		NiW/ZSM-5 (щавелевая кислота)		NiW/ZSM-5 (водный раствор)		Состояние
		Энергия связи, эВ	Атом. конц. %	Энергия связи, эВ	Атом. конц. %	
W4f	4f7/2	34,7	75,4	34,0	14,9	WS <sub>2</sub>
	4f5/2	36,9		36,1		
	4f7/2	35,5	13,4	34,7	61,0	WO <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
	4f5/2	38,3		36,9		
	4f7/2	39,8	11,2	38,1	24,1	WO <sub>3</sub>
	4f5/2	40,9		40,1		
S2p	2p3/2	164,3	54,0	163,2	45,8	S <sup>2-</sup>
	2p3/2	165,7	35,0	164,8	44,4	(O <sub>2</sub> S) <sup>6-</sup>
	2p3/2	168,2	2,7	169,0	4,6	(SO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>
	2p3/2	171,5	8,3	169,5	5,2	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>

Такое различие в морфологии и составе активной фазы полученных сульфидных катализаторов говорит о значительном влиянии стадии нанесения солей металлов на кислотный носитель.

Для сравнения гидрирующей активности полученные катализаторы были протестированы в гидрировании модельной смеси, состоящей из 5 масс. % 2-метилнафталина и 5 масс. % *n*-гексадекана в *n*-гептане. Результаты каталитических экспериментов в автоклаве показали, что образец, полученный нанесением металлов в растворе щавелевой кислоты, характеризуется высокой активностью в гидрировании 2-метилнафталина, при этом наблюдалась высокая селективность по продуктам полного гидрирования (2-метилдекалина) (таблица 17). Второй образец обладал низкой каталитической активностью, причем продукты гидрирования не содержали 2-метилдекалина. Стоит отметить, что, несмотря на присутствие сильных кислотных центров в цеолите ZSM-5, в продуктах

гидрирования не было обнаружено алкилбензолов и инданов, получающихся в результате гидродециклизации и изомеризации диароматических соединений.

*Таблица 17. Влияние способа нанесения металлов на активность катализатора Ni-W/ZSM-5 в гидрировании 5% масс. 2-метилнафталина, 5 масс. %  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  в  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 1200 м.д. S (ДБТ). 300°C, 50 атм.  $\text{H}_2$ ,  $\tau=3$  ч, ( $m(\text{NiW})/m(\text{субстр})=25$ )*

Показатель	NiW/ZSM-5 (щавелевая к-та)	NiW/ZSM-5 (водный раствор)
Конверсия 2-метилнафталина, масс. %	~100	72,2
Селективность по 2-метилдекалинам, %	95	~0
Конверсия* $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ , масс. %	~100	~0

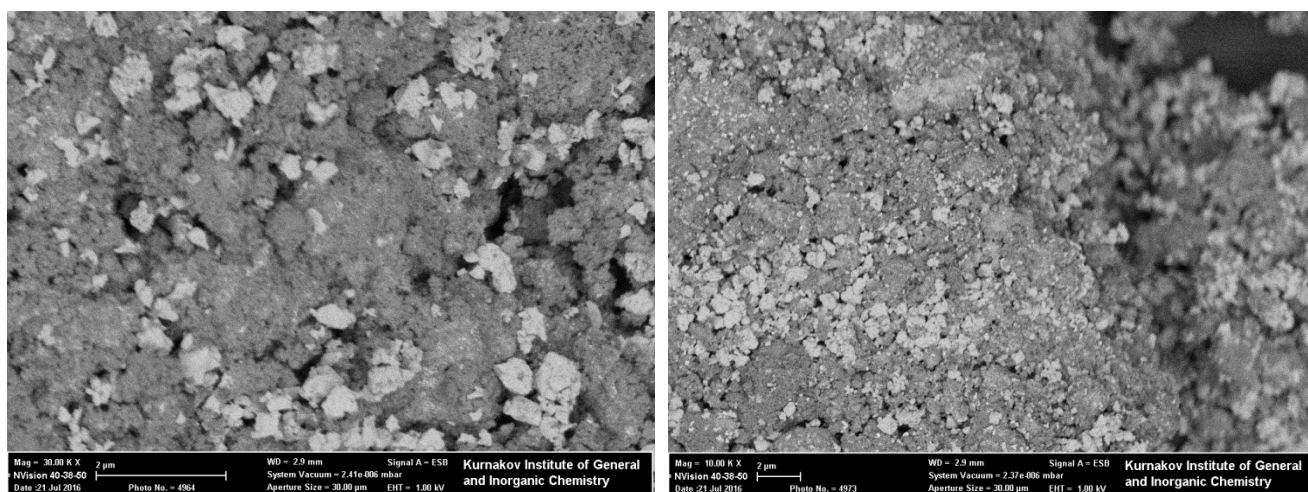
\*образование продуктов крекинга  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии щавелевой кислоты при нанесении металлов на состав и морфологию активной фазы и, как следствие, на каталитическую активность. Поэтому далее все полученные катализаторы были получены нанесением растворов солей переходных металлов в щавелевой кислоте.

Стадия сульфидирования оксидной формы катализаторов, как и стадия нанесения активной фазы на подложку, является ключевым моментом в получении эффективных катализаторов, так как на данной стадии оксидные частицы, связанные с подложкой химической связью, превращаются в активные сульфидные частицы, слабосвязанные или несвязанные с носителем [118]. Такие частицы обладают повышенной подвижностью, вследствие чего они способны сегрегироваться в более крупные частицы, теряя при этом свою каталитическую активность. Для получения диспергированных сульфидных частиц важно подобрать необходимые условия сульфидирования. В работе показано, что промышленные катализаторы, сульфидированные в жидкой фазе, обладают более высокой дисперсностью по сравнению с катализаторами, сульфидированными в газовой фазе. Кроме того, катализаторы, полученные сульфидированием в жидкой

фазе, дольше сохраняют свою первоначальную активность. Поэтому в качестве сульфидирующего агента был выбран раствор серы в толуоле.

Для исследования процесса сульфидирования был выбран катализатор на основе микро-мезопористого материала BEA/TUD, обладающего удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}}=330 \text{ м}^2/\text{г}$  и кислотностью –  $340 \text{ мкмоль}/\text{г}$ . Исследование изменения морфологии образцов до и после сульфидирования проводили с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 51).



А

Б

Рисунок 51 – Микрофотографии РЭМ, полученные с использованием детектора обратно рассеянных электронов, оксидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (А) и сульфидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (Б)

Светлые частицы на приведенных микрофотографиях РЭМ – кристаллиты Ni и W. Средний размер Ni-W частиц практически не изменяется после сульфидирования, что свидетельствует об отсутствии сегрегации сульфидных частиц. Элементный анализ оксидной и сульфидной фазы проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью подключенного к растровому электронному микроскопу детектора Instruments X-Max detector (рисунок 52). Содержание серы в образце составляло  $16,1 \pm 4,8$  атом. %, что говорит о полном сульфидировании никеля и вольфрама, так как для этого достаточно содержания серы  $13,4 \pm 1,0$  атом. % (таблица 18).

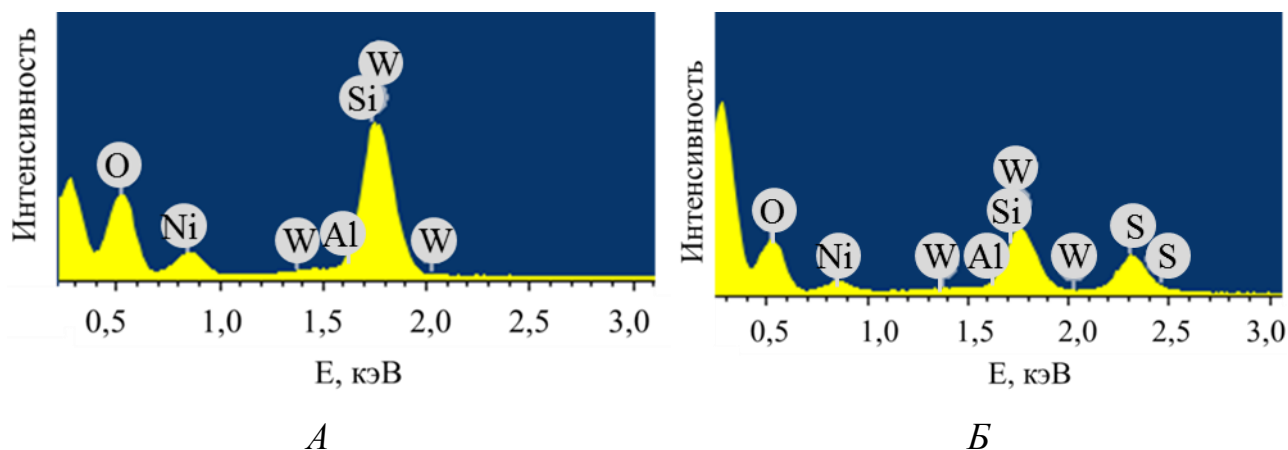


Рисунок 52 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр частиц на микрофотографии РЭМ., оксидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (А) и сульфидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (Б)

Также стоит отметить тот факт, что результаты элементного анализа адекватно согласуются с содержанием Ni и W, введённых на стадии синтеза. Атомное отношение на стадии синтеза Si:Ni:W = 5,6:2,0:1,0. По данным элементного анализа, полученного методом рентгенодисперсионной спектроскопии, атомное соотношение в оксидной форме катализатора Si:Ni:W = 5,9:2,3:1,0.

Таблица 18 - Элементный анализ поверхности катализатора NiW/BEA/TUD, полученный обработкой энергодисперсионного рентгеновского спектра

Образец	Атомные концентрации, %					
	O	Si	Al	S	Ni	W
NiW/BEA/TUD в оксидной форме	<b>71,7</b>	<b>17,7</b>	<b>0,65</b>	-	<b>6,9</b>	<b>3,0</b>
Станд. отклонение	0,6	1,0	0,03	-	0,6	0,2
NiW/BEA/TUD в сульфидной форме	<b>58,3</b>	<b>14,7</b>	<b>0,50</b>	<b>16,0</b>	<b>7,8</b>	<b>2,8</b>
Станд. отклонение	11,9	4,9	0,10	4,8	2,9	0,8

Фазовый состав данных образцов был изучен с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 53)

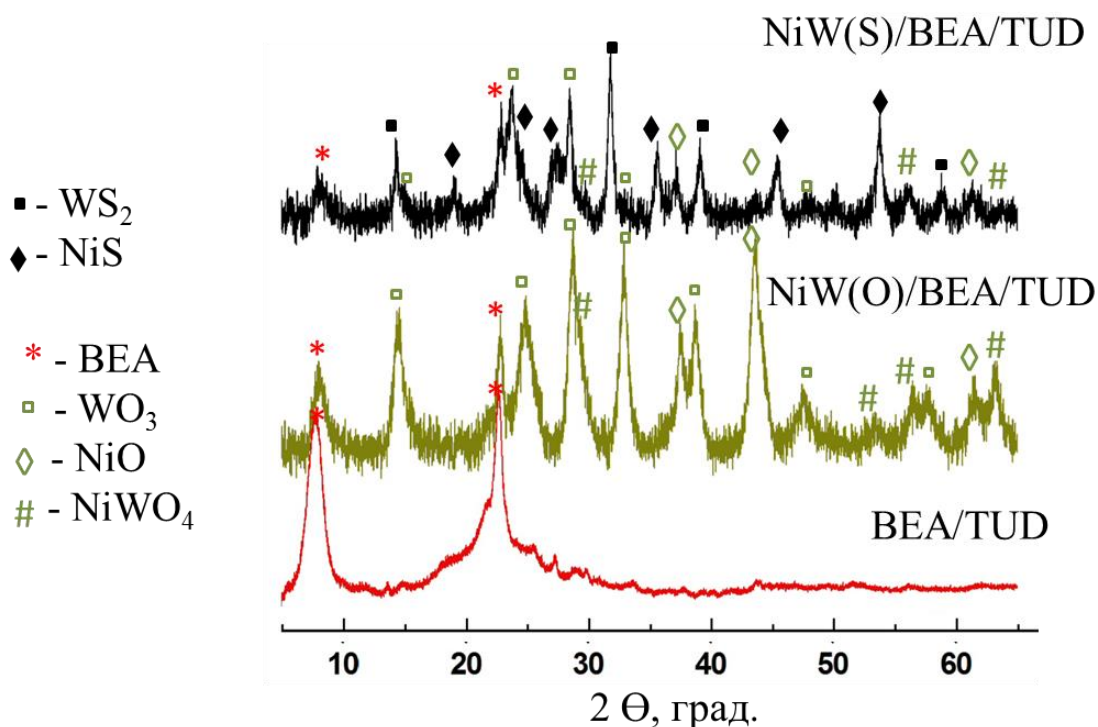


Рисунок 53 – Рентгенограммы микро/мезопористого материала BEA/TUD и NiW-катализатора на его основе (в оксидной и сульфидной формах).

В оксидной форме катализатора NiW(O)/BEA/TUD присутствуют рефлексы, соответствующие оксидам никеля и вольфрама, при этом на рентгенограмме катализатора NiW(S)/BEA/TUD данные сигналы отсутствуют, что подтверждает высокую степень сульфидирования катализаторов.

#### 4.1.3 Каталитические свойства сульфидных катализаторов, содержащих микро-мезопористые материалы

Эксперименты по гидрированию модельных смесей, содержащих ароматические углеводороды, проводили в стальном автоклаве, а также на проточной установке. Эксперименты в автоклаве проводили при температуре 300°C, начальном давлении водорода 50 атм., массовом соотношении субстрат/активная фаза = 25 г/г. Полученные катализаторы проявили высокую активность в гидрировании диароматических соединений. В гидрировании модельной смеси, содержащей 15% нафталина и 25% толуола, наибольшую активность проявили Ni-W катализаторы на основе материалов ZSM-5/SBA-15(1) и BEA/TUD, для которых конверсия нафталина превысила 95%, а селективность по продуктам полного гидрирования – декалинам (смесь цис- и транс-изомеров)

составила 41 до 46%, соответственно (таблица 19). Для этих же образцов наблюдалась максимальная конверсия толуола –9 %. Основной продукт превращения толуола на всех катализаторах – метилциклогексан. В то же время использование катализаторов NiW/BEA/SBA-15 и NiW/BEA/TUD приводило к образованию этилциклопентана с селективностью более 14%, что свидетельствует о наличии у них изомеризирующей активности.

Таблица 19 – Влияние состава катализатора на результаты гидрирования модельной смеси (15 масс. % нафталина+25 масс. % толуола в  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ )  $300^\circ\text{C}$ , 50 атм.  $\text{H}_2$ ,  $\tau=3$  ч, 1200 м.д. серы, ( $m(\text{NiW})/m(\text{субстр})=25$ )

Показатель	$\text{NiW}$ ZSM-5/SBA-15(1)	$\text{NiW}$ BEA/SBA-15	$\text{NiW}$ BEA/TUD	$\text{NiW}$ ZSM-5/SBA 15(2)	HBC-A
Конверсия нафталина, масс. %	95	~100	~100	83	77
Селективность по декалинам, %	41	35	46	4	2
Конверсия толуола, масс. %	9	6	9	1	1
Селективность по этилциклопентану, %	7	14	15	~0	~0

При гидрировании смеси, содержащей 2-метилнафталин, на катализаторах, содержащих микро-мезопористые материалы, селективность по 2-метилдекалинам составила от 29 до 72% при практически 100%-ной конверсии (таблица 20). Указанные катализаторы обладали также небольшой активностью в изомеризации  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ . Так, конверсия  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  на катализаторе NiW/BEA/TUD составила 2%.

Таблица 20 - Влияние состава катализатора на результаты гидрирования модельной смеси (5 масс. % 2-метилнафталина + 5 масс. %  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  в  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ )  $300^\circ\text{C}$ , 50 атм.  $\text{H}_2$ ,  $\tau=3$  ч, 1200 м.д. серы, ( $m(\text{NiW})/m(\text{субстр})=25$ )

Показатель	$\text{NiW}$ ZSM-5/SBA-15(1)	$\text{NiW}$ BEA/SBA-15	$\text{NiW}$ BEA/TUD	$\text{NiW}$ ZSM-5/SBA 15(2)	HBC-A
Конверсия 2-метилнафталина, масс. %	~100	~100	~100	~100	95,0
Селективность по 2-метилдекалинам, %	72	52	68	29	16
Конверсия $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ , масс. %	2	2	2	1	~0

Катализаторы Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) и Ni-W/BEA/TUD проявили также высокую активность в гидрировании метилнафталиновой фракции, представляющей собой смесь диароматических углеводородов с содержанием серы 3660 ppm. Основные продукты реакции – моноароматические углеводороды (таблица 21). Селективности по декалинам (продукты полного гидрирования) не превышали 5%. Прежде всего, это связано с тем, что метилнафталиновая фракция практически нацело состоит из ароматических углеводородов (2-метилнафталин - 63,0 масс. %, 1-метилнафталин – 30,7 масс. %, нафталин – 2,4% масс. %, дифенил – 2,4 масс. %), поэтому в данном случае массовое соотношение ароматических углеводородов к катализатору выше, чем при гидрировании модельных смесей, содержащих нафталин и 2-метилнафталин.



Таблица 21 - Результаты гидрирования метилнафталиновой фракции на сульфидных катализаторах при 300°С, 50 атм. H<sub>2</sub>, τ=3 ч, (m(NiW)/m(субстр)=13)

Содержание	Исходная фракция	NiW ZSM-5/SBA-15(1)	NiW BEA/SBA-15	NiW BEA/TUD	NiW ZSM-5/SBA 15(2)	NiW ZSM-5
Диароматические УВ, масс. %	99,9	53,4	96,5	81,7	83,0	85,1
Моноароматические УВ, масс. %	~0	41,6	3,0	15,3	15,0	11,9
Предельные УВ, масс. %	0,1	5,0	0,5	3,0	2,0	3,0
серы, м.д.	3660	250	3500	400	520	550

Наибольшую активность в снижении содержания ароматических и сернистых соединений также продемонстрировал катализатор Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1). Содержание серы снизилось примерно в 15 раз, а содержание диароматических соединений снизилось до 53,4 масс. %. Вторым по активности оказался катализатор NiW/BEA/TUD. Содержание серы снизилось более чем в 9 раз, а содержание диароматических соединений снизилось до 81,7 масс. %. Наименьшей активностью обладал катализатор NiW/BEA/SBA-15, что, по-видимому, связано с неоднородной структурой аморфного носителя и его низкой кислотностью. Катализатор на основе коммерческого цеолита ZSM-5 проявил существенно меньшую активность как в гидродеароматизации, так и в обессеривании. Значение удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  для данного цеолита составляет 425 м<sup>2</sup>/г, что превышает аналогичные показатели для синтезированных микро-мезопористых материалов. При этом более высокие данные по более высокой активности катализаторов на основе материалов ZSM-5/SBA-15(1), BEA/TUD и ZSM-5/SBA-15(2) позволяют заключить, что при использовании катализатора на основе микропористого ZSM-5 возникают диффузионные ограничения, приводящие к снижению выхода конечных продуктов. Более того, наличие

большого числа сильных кислотных центров в носителе не приводит к повышению активности сульфидного катализатора в отсутствие мезопористой структуры. При этом рост активности катализаторов в ряду Ni-W/ZSM-5/SBA-15(2) < NiW/ BEA/TUD < Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) совпадает как с увеличением удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$ , так и с увеличением кислотности носителей. Материал ZSM-5/SBA-15(1), полученный битемплатным синтезом, обладает самой большой удельной поверхностью среди полученных микро-мезопористых материалов ( $S_{\text{ВЕТ}} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и наибольшей кислотностью (409 мкмоль/г). Данный результат позволяет заключить, что при достижении высокой активности сульфидных катализаторов гидродеароматизации среднестиллятных фракций ключевую роль играет кислотность и удельная поверхность носителей.

Для изучения влияния растворителя на глубину гидрирования ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих микро-мезопористые материалы, был проведен дополнительный эксперимент по гидрированию 2-метилнафталина (5 масс. %, 1200 м.д. серы) в *n*-гексадекане (таблица 22) на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(2). В данных условиях наблюдалось снижение конверсии до 96% и снижение селективности по продуктам полного гидрирования до 24 %. Полученный результат можно объяснить тем, что *n*-гексадекан может конкурировать с 2-метилнафталином при адсорбции на активные центры катализатора, поскольку размеры данных молекул примерно сопоставимы.

Таблица 22 - Влияние растворителя на активность катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15(2) в гидрировании 5% 2-метилнафталина при 300°С, 50 атм. H<sub>2</sub>, τ=3 ч, (m(NiW)/m(субстр))=25)

Растворитель	Конверсия 2-метилнафталина, масс. %	Селективность по 2-метилдекалинам %
<i>n</i> -Гептан	~100	29
<i>n</i> -Гексадекан	96	24

Зависимость выхода продуктов реакции гидрирования 2-метилнафталина от времени проведения реакции изучали на примере катализатора NiW/BEA/SBA-15 (рисунок 54). Результаты показали, что в данных условиях состав продуктов не изменяется уже после 3 часов проведения эксперимента, при этом количественная конверсия субстрата также наблюдается после 3 ч.

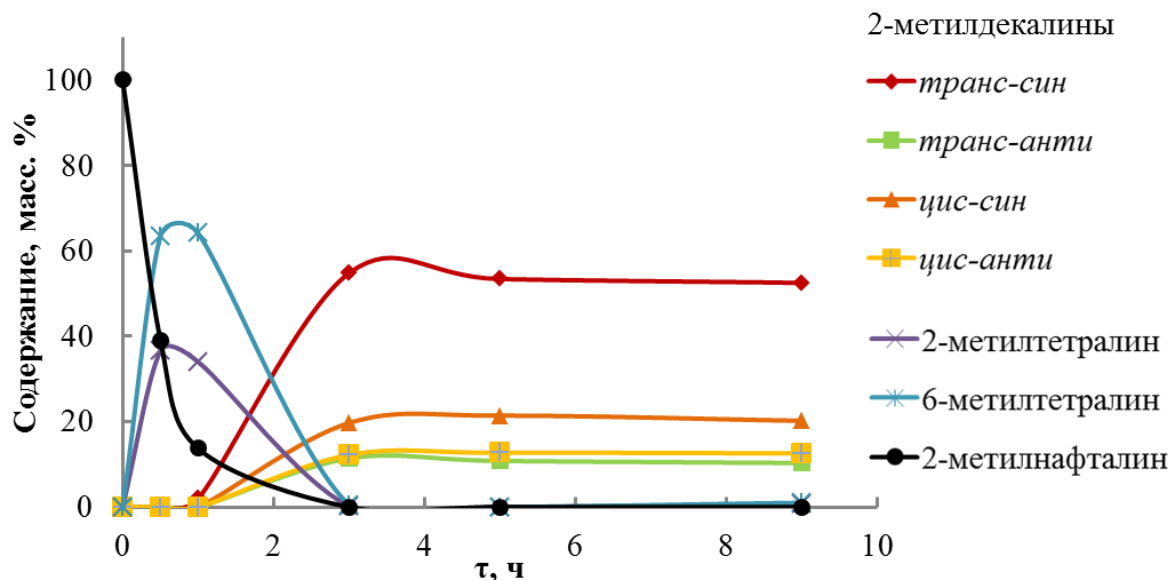


Рисунок 54 – Зависимость состава продуктов гидродеароматизации 2-метилнафталина от времени эксперимента в автоклаве на катализаторе NiW/BEA/SBA-15,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)_{\text{нач.}}=50\text{атм.}$ ,  $(m(\text{NiW})/m(\text{субстр.}))=25$

Нами также была изучена возможность гидрирования тяжелых нефтяных остатков с использованием полученных катализаторов на примере гидрокрекинга нефтешлама при условиях, близких к условиям гидрокрекинга вакуумного газойля на промышленных установках. Все эксперименты проводили при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ , начальном давлении водорода 90 атм., массовом отношении субстрат : активная фаза = 6 : 1.

Продукты гидрирования нефтешлама на микро-мезопористых катализаторах были охарактеризованы методом имитированной дистилляции, и на основании полученных данных приведен их фракционный состав (рисунок 55). Результаты свидетельствуют о значительном снижении содержания высококипящих углеводородов в продуктах. Так, например, продукты гидрирования нефтешлама на катализаторах NiW/ZSM-5/SBA-15 (1), NiW/BEA/SBA-15 и NiW/BEA/TUD

содержат небольшое количество бензиновой фракции ( $T_{\text{кип.}} < 180^{\circ}\text{C}$ ), но в то же время наблюдалось значительное количество средних дистиллятов ( $T_{\text{кип.}} = 180 \div 350^{\circ}\text{C}$ ) за счет снижения содержания более высококипящих фракций.

В гидрировании нефтешлама активность синтезированных катализаторов на основе микро-мезопористых материалов превысила активность промышленного катализатора СГК-5, при этом содержание светлых фракций в продуктах превысило 50 масс. %. Стоит отметить тот факт, что катализатор на основе материала ZSM-5/SBA-15(2), обладающего самыми низкими кислотными характеристиками, проявил самую высокую активность в гидрировании нефтяных шламов. Содержание светлых фракций в этом случае составили более 70%.

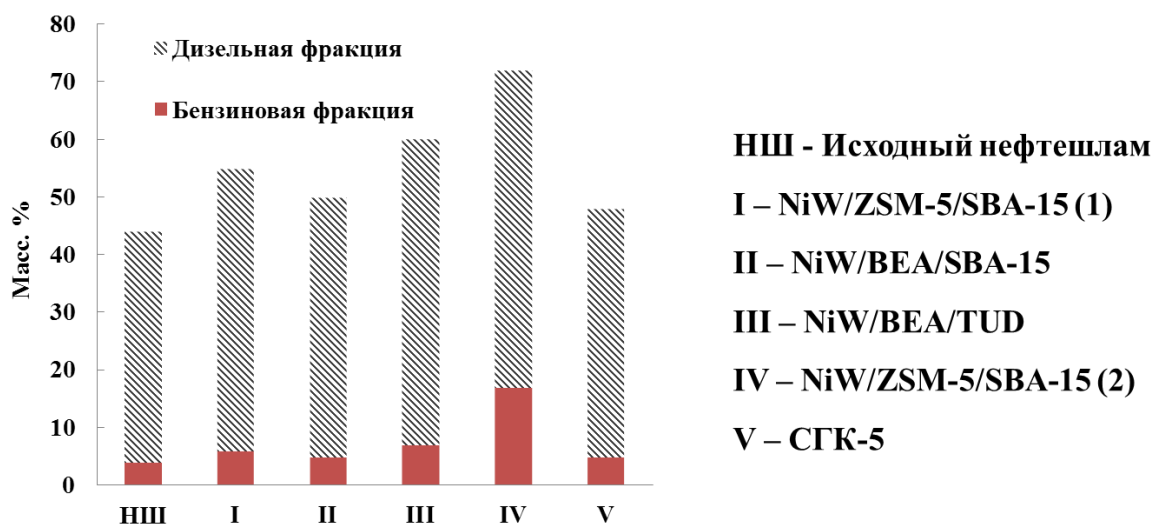


Рисунок 55 - Фракционный состав нефтешлама и продуктов гидрокрекинга на сульфидных катализаторах ( $400^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 90 \text{ атм.}$ ,  $\tau = 3 \text{ ч}$ ,  $m(\text{NiW})/m(\text{субстр}) = 6$ )

В то же время катализатор на основе материала ZSM-5/SBA-15(1) с большим количеством сильных кислотных центров проявил меньшую активность в образовании бензиновых и дизельных фракций. По-видимому, ключевое значение здесь имеет размер пор катализаторов. Средний диаметр пор материала ZSM-5/SBA-15(2) составляет 11,6 нм, удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} = 330 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор материала ZSM-5/SBA-15(1) составляет 9,0 нм, при этом удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Причина низкой активности катализатора NiW/BEA/SBA-15, скорее всего, заключается в низкой адсорбции объемных молекул тяжелой части нефтешлама внутри пор катализатора.

Поскольку катализатор Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) проявил самую высокую активность в гидродеароматизации ароматических соединений в модельных смесях и метилнафталиновой фракции, было принято решение испытать его в проточной системе в условиях, максимально приближенных к промышленным.

Материал ZSM-5/SBA-15(1) механически смешивали со связующим компонентом – бемитом, после чего добавляли пептизирующий раствор и формовали цилиндрические гранулы диаметром 0,8 мм и высотой 1-3 мм. Далее гранулы сушили, прокаливали и получали носитель с содержанием микро-мезопористого компонента 70 масс. %. После чего на прокаленный носитель наносили Ni и W. Для сравнения использовали измельченный промышленный катализатор АГКД-400, соответствующий ТУ 2177-020-46693103-2006. Результаты экспериментов по гидродеароматизации ЛГКК представлены на рисунках 56-58.

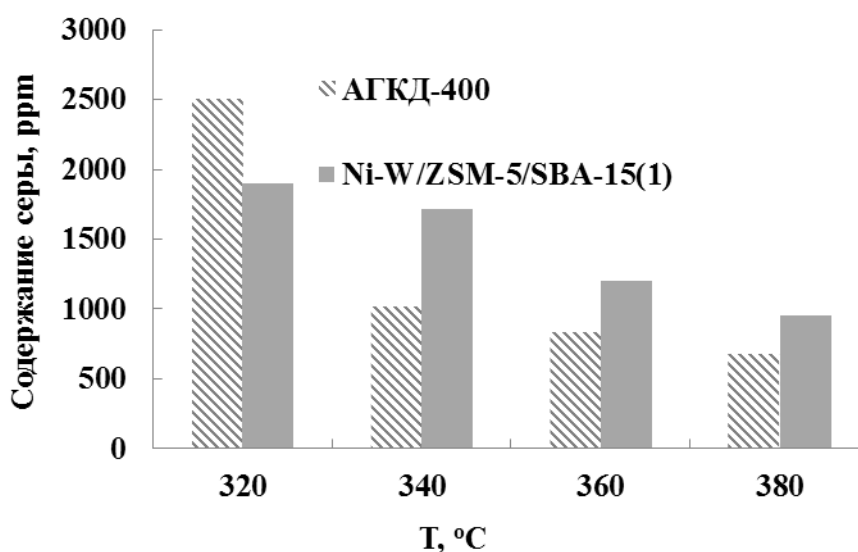


Рисунок 56 – Сравнение гидрообессеривающей активности катализаторов гидродеароматизации ЛГКК (50 атм.  $H_2$ ,  $H_2/сырье = 300$  л/л,  $LHSV=1,5$  ч<sup>-1</sup>)

В температурном интервале 340-380°С Ni-Mo катализатор АГКД-400 эффективнее снижает содержание сернистых соединений. Так, при температуре 360°С содержание серы в продуктах гидрирования ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) составляет 1200 ppm, а на катализаторе АГКД-400 – 830 ppm, что соответствует литературным данным [11, 50].

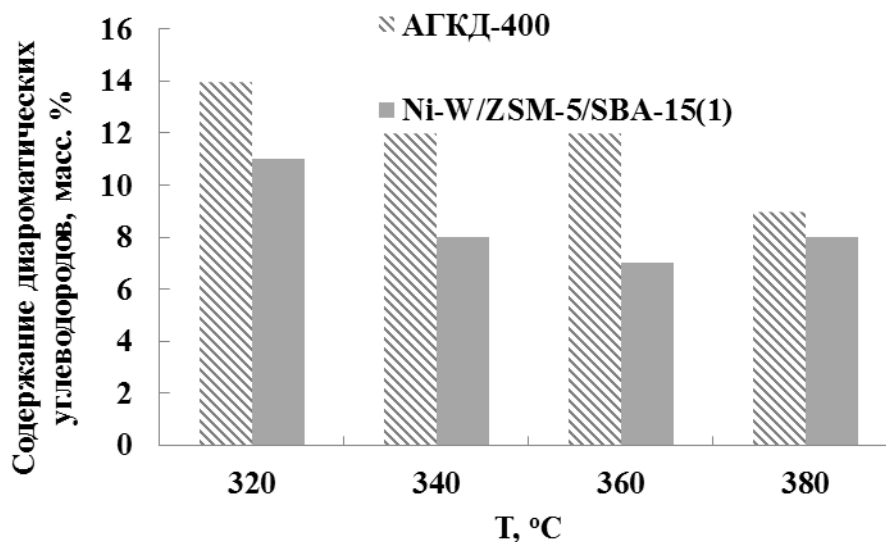


Рисунок 57 – Снижение содержания диароматических соединений в ЛГКК (50 атм.  $H_2$ ,  $H_2/\text{сырье} = 300$  л/л,  $LHSV = 1,5$  ч<sup>-1</sup>)

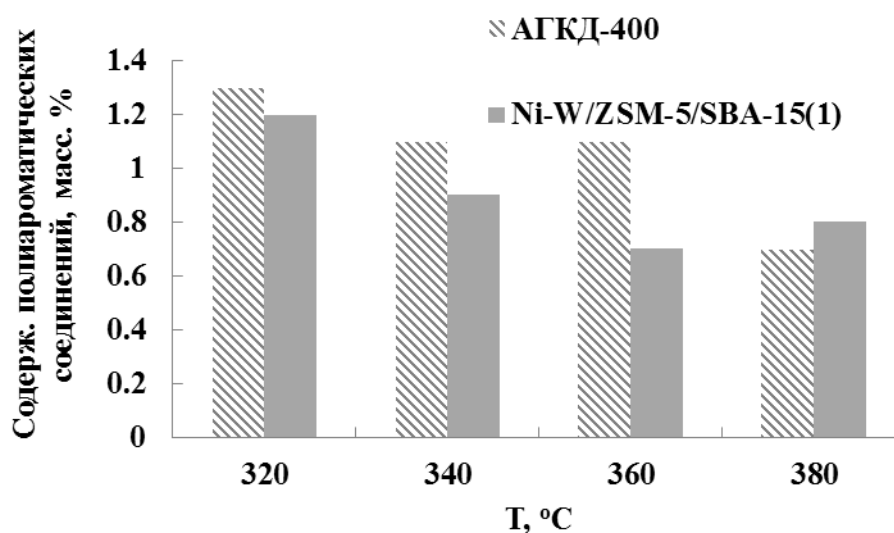


Рисунок 58 – Снижение содержания полиароматических (три+) соединений в ЛГКК (50 атм.  $H_2$ ,  $H_2/\text{сырье} = 300$  л/л,  $LHSV=1,5$  ч<sup>-1</sup>)

Как видно из приведенных данных, наибольшая глубина гидродеароматизации на промышленном Ni-Mo катализаторе АГКД-400 достигается при 380°С, причем суммарное содержание ди- и полиароматических углеводородов составляет 9,7%. Проведение аналогичной серии экспериментов на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) показало, что наибольшее снижение ароматических углеводородов достигается при 360°С, суммарное содержание ди- и полиароматических углеводородов составляет 7,7%. (рисунок 57-58).

Следует отметить, что для катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) оптимальная температура проведения гидродеароматизации составляет 360°C.

Наибольшее снижение доли серы наблюдается при проведении процесса при давлении 60 атм. При данном давлении остаточное содержание серы в жидких продуктах составляет 820 ppm, в то время как при давлении 4 Мпа – 1360 ppm. Согласно результатам, представленным в таблице 23, наибольшая эффективность гидродеароматизации ЛГКК, как и в случае гидрообессеривания, наблюдается при давлении 60 атм.

Таблица 23 – Влияние давления водорода на глубину гидродеароматизации ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$T=360^{\circ}\text{C}, H_2/\text{сырье} = 300 \text{ л/л}, LHSV = 1,5 \text{ ч}^{-1}$$

P(H <sub>2</sub> ), атм	Содержание ароматических углеводородов, масс.%		содержание серы, м.д.
	диароматические	полиароматические	
Исходный ЛГКК	24	3,5	3500
40	13	1,1	1360
50	7	0,7	1200
60	4	0,5	820

При увеличении соотношения водород/сырье степень деароматизации и обессеривания растет (таблица 24). Следует отметить, что образование побочных низкомолекулярных углеводородов в данных условиях не наблюдается.

Таблица 24 – Влияние отношения V(H<sub>2</sub>)/V(ЛГКК) на глубину гидродеароматизации ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$$T = 360^{\circ}\text{C}, P = 60 \text{ атм.}, LHSV = 1,5 \text{ ч}^{-1}$$

V(H <sub>2</sub> )/V(ЛГКК) нл/л	Содержание ароматических углеводородов, масс.%		содержание серы, м.д.
	диароматические	полиароматические	
Исходный ЛГКК	24	3,5	3500
300	4	0,5	820
600	3,5	0,4	590
900	3,2	0,4	540

Изменение скорости подачи сырья существенно влияет на состав продуктов гидрооблагораживания среднестиллятных фракций [5]. Поэтому далее было принято решение исследовать гидродеароматизацию ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) при различных скоростях подачи сырья. Результаты экспериментов представлены в таблице 25.

*Таблица 25 – Влияние отношения объемной скорости подачи сырья на глубину гидродеароматизации ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T=360°С, H<sub>2</sub>/сырье=300 л/л, P = 60 атм.*

LHSV, ч <sup>-1</sup>	Содержание ароматических углеводородов, масс. %		Содержание серы, м.д.
	диароматические	полиароматические	
Исходный ЛГКК	24	3,5	3500
0,5	2	0,2	350
1,5	4	0,5	820
2,5	9	1,1	1550

Наибольшее снижение доли моно-, ди- и полиароматических углеводородов закономерно достигается при скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup>. При скорости подачи сырья 2,5 ч<sup>-1</sup> содержание diarоматических углеводородов составляет 9 масс. %, в то время как при 0,5 ч<sup>-1</sup> - 2 масс. %. Аналогичные результаты в плане эффективности гидродеароматизации наблюдаются также и для обессеривания. Наилучшие результаты достигаются при скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup>. При указанной скорости подачи содержание серы снижается до 350 м.д.

#### **4.2 Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористый материал типа ZSM-5/MCM-41**

В ходе исследования было установлено, что высокая глубина гидродеароматизации достигается на никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые композиции, полученные битемплатным методом. Применение последнего предполагает, что как цеолит, так и мезопористый материал образуется в схожих условиях. Это требование



соблюдается для цеолита типа ZSM-5 и мезопористого алюмосиликата MCM-41. Сравнительно легко получить микро-мезопористые материалы типа ZSM-5/MCM-41 [94–97]. В работе [95] было показано, что этот носитель может быть использован в качестве компонента катализатора каталитического крекинга различных углеводородов благодаря высокой кислотности. В рамках нашей работы был синтезирован материал с меньшей кислотностью, обеспечивающий низкий выход легких продуктов.

#### **4.2.1 Синтез и физико-химические характеристики микро-мезопористых материалов типа ZSM-5/MCM-41(X)**

Материал типа ZSM-5/MCM-41 был получен битемплатным синтезом, в качестве источника кремния использовались пирогенная двуокись кремния  $\text{SiO}_2$ , в качестве источника алюминия – алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ . В качестве мезоструктурирующего агента был применен цетилтриметиламмоний бромид СТАВ  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , в качестве микроструктурирующего агента – тетрапропиламмоний гидроксид ТРАОН (20% раствор в воде). Оригинальная методика получения материала типа MCM-41 была усовершенствована для получения ZSM-5/MCM-41. Для этого был использован двухстадийный синтез, где на первой стадии получали зародыши силикатного цеолита ZSM-5, а на второй стадии рост кристаллов цеолита проходил в растворе, содержащем мицеллы СТАВ – структурирующий агент для MCM-41.

Для определения текстурных характеристик полученного материала использовали низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота. Полученная изотерма приведена на рисунке 59.

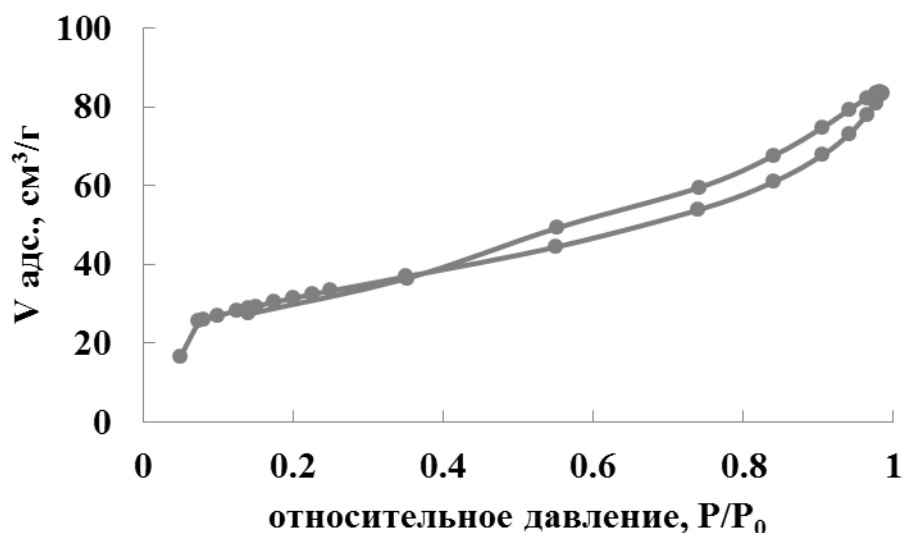


Рисунок 59 – Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образца ZSM-5/MCM-41(0).

Форма изотермы свидетельствует об отсутствии регулярной мезопористой структуры. Полученный материал обладал невысокими значениями удельной поверхности и удельным объёмом пор  $S_{\text{ВЕТ}}=120 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}}=0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Методом порошкового рентгенофазового анализа было подтверждено присутствие цеолита ZSM-5 в материале (рисунок 60). Положение рефлексов на данной рентгенограмме совпадает с положением рефлексов на рентгенограмме коммерческого цеолита, но широкое гало в области  $15-30^\circ$  свидетельствует о присутствии аморфной фазы.

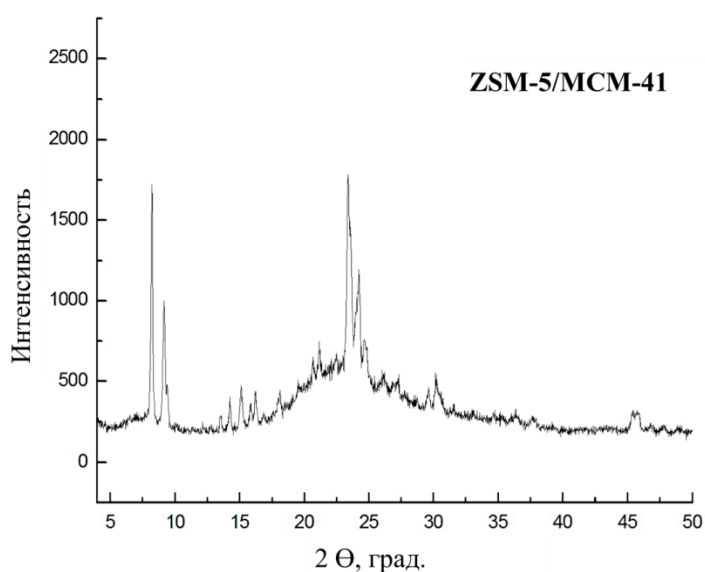
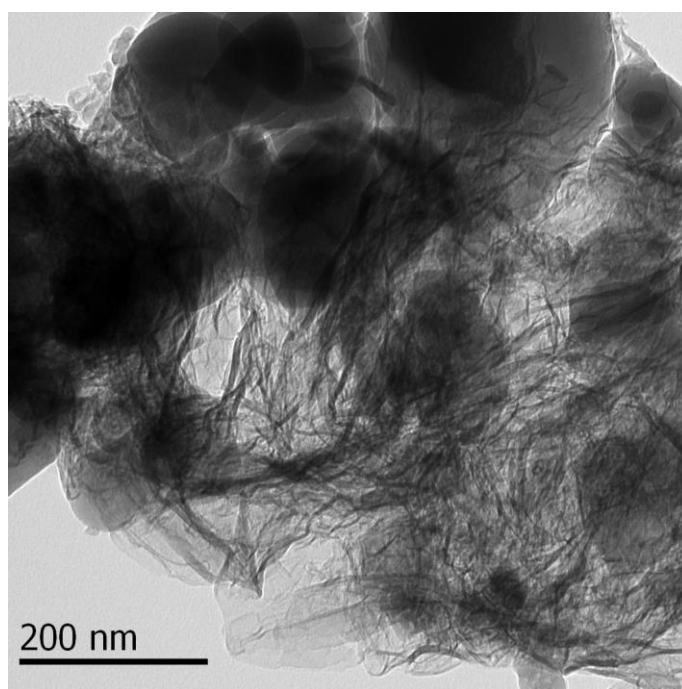


Рисунок 60 – Данные РФА для образца ZSM-5/MCM-41(0)

Методом просвечивающей электронной микроскопии было подтверждено, что материал ZSM-5/MCM-41(0) является смесью аморфного алюмосиликата и кристаллитов ZSM-5 (рисунок 61). Стоит отметить, что аморфная фаза имела волокнистую структуру, что соответствует разупорядоченной структуре MCM-41 [95]. Как уже было сказано ранее, гексагональная упаковка мезопористого материала может деформироваться в процессе кристаллизации цеолита. Поэтому для получения структурированных микро-мезопористых материалов следует предварительно стабилизировать мезопористую структуру либо проводить кристаллизацию в более мягких условиях.



*Рисунок 61 – Микрофотография ПЭМ образца ZSM-5/MCM-41(0)*

По этой причине нами в дальнейшем были синтезированы образцы ZSM-5/MCM-41 с применением предварительного термостатирования материала MCM-41 для стабилизации мезопористой структуры. Для этого сначала получали раствор органического темплата для MCM-41 заданной концентрации и pH, прибавляли источники оксида кремния и алюминия, и после гидролиза данных соединений полученная смесь термостатировалась в течение разного промежутка времени (6 и 16 ч). Затем к данному раствору прибавляли зародыши цеолита ZSM-5, и смесь повторно термостатировалась для получения кристаллической фазы. Микро-мезопористые материалы были маркированы как

ZSM-5/MCM-41(X), где X-время термостатирования мезопористой фазы в часах.

Текстурные характеристики синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы полученных материалов занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов при значении относительного давления близкого к единице и I типом, характерным для микропористых материалов, при низких относительных давлениях (рисунок 62).

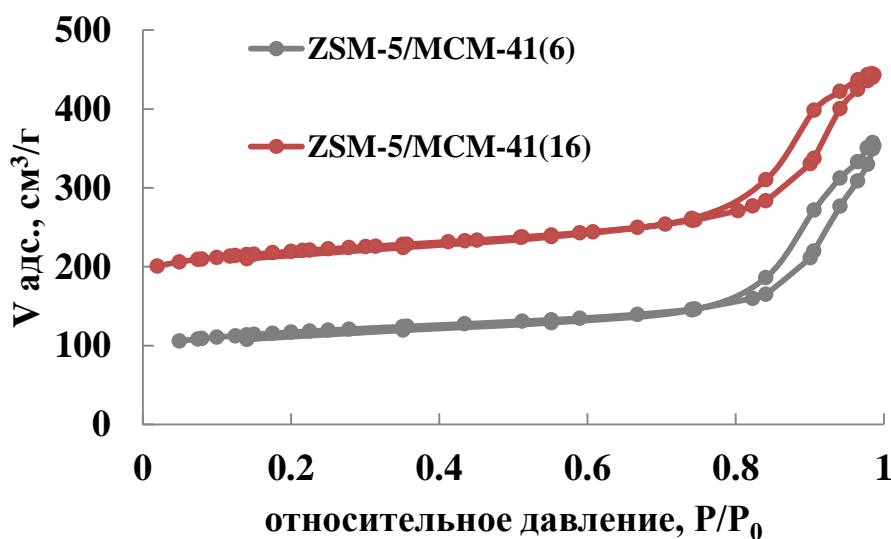


Рисунок 62 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов ZSM-5/MCM-41 (6, 16)

Микро-мезопористые материалы ZSM-5/MCM-41(6;16) обладают близкими значениями удельного объема пор (0,50 и 0,55 см<sup>3</sup>/г соответственно), при этом удельная поверхность оказалась выше у материала ZSM-5/MCM-41(16). При синтезе материала, полученного без термостатирования мезопористой структуры, удельная поверхность и объём пор оказались невелики (таблица 26).

Таблица 26 - Текстульные характеристики микро-мезопористых материалов типа ZSM-5/MCM-41(X)

Материал	$S_{\text{ВЕТ.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}} (\text{микро}), \text{ см}^3/\text{г}$
ZSM-5/MCM-41(0)	120	0,13	-
ZSM-5/MCM-41(6)	365	0,50	0,10
ZSM-5/MCM-41(16)	398	0,55	0,11

Для изучения состава фазы цеолита был применен метод рентгенофазового анализа. Полученные данные свидетельствуют о том, что образцы обладают высокой степенью кристалличности, положение рефлексов полностью совпадает с положением рефлексов в коммерческом цеолите ZSM-5 (рисунок 63). При этом аморфное гало в области  $15-30^\circ$ , присутствующее на рентгенограмме материала ZSM-5/MCM-41(0), не наблюдается на рентгенограммах полученных образцов ZSM-5/MCM-41(6;16).

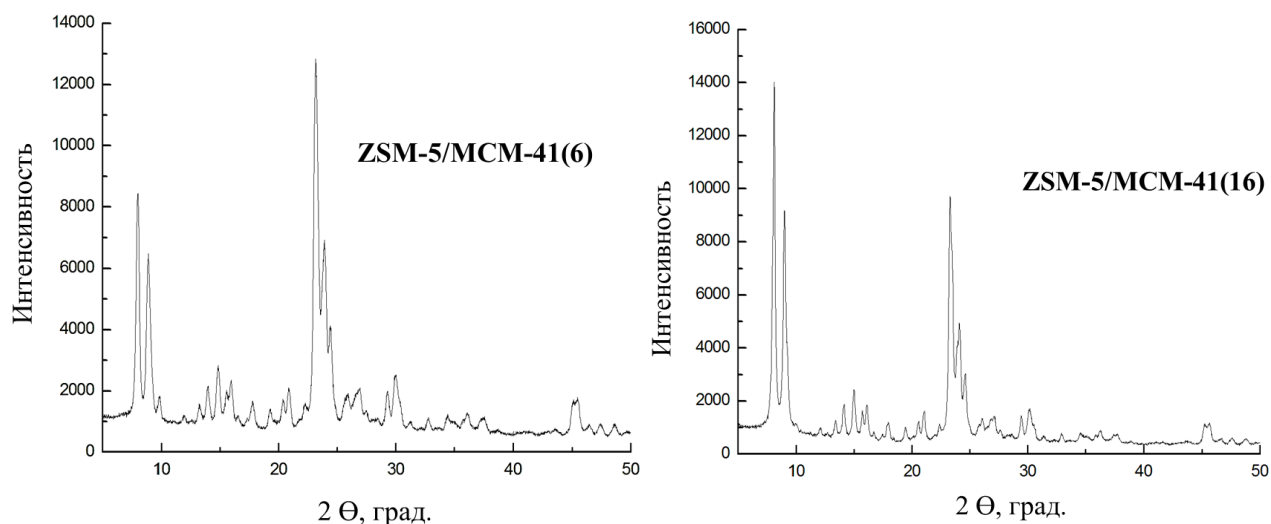


Рисунок 63 – Данные РФА для микро-мезопористых материалов ZSM-5/MCM-41(6, 16)

Для определения отношения Si/Al ат. в полученных материалах использовали метод энергодисперсионной спектроскопии с помощью подключенного к растровому электронному микроскопу детектора Instruments

X-Max detector. Результаты элементного анализа приведены в таблице 27. Приведенные данные атомных соотношений Si/Al в полученных образцах согласуются с атомным соотношением Si/Al, которое использовалось на стадии синтеза, что свидетельствует о количественном образовании микро-мезопористых композиций.

Таблица 27 – Элементный анализ поверхности полученных образцов

Образец	Si/Al атом.	
	На стадии синтеза	Элементный анализ
ZSM-5/MCM-41(0)	15,5	$14,2 \pm 2,2$
ZSM-5/MCM-41(6)		$15,1 \pm 2,7$
ZSM-5/MCM-41(16)		$14,7 \pm 2,5$

Наличие бимодальной системы в материале ZSM-5/MCM-41(16) подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 64). На микрофотографиях присутствуют упорядоченные поры, размер которых составляет 2-4 нм. При высоком разрешении снимков можно отчетливо наблюдать пористую структуру цеолита ZSM-5.

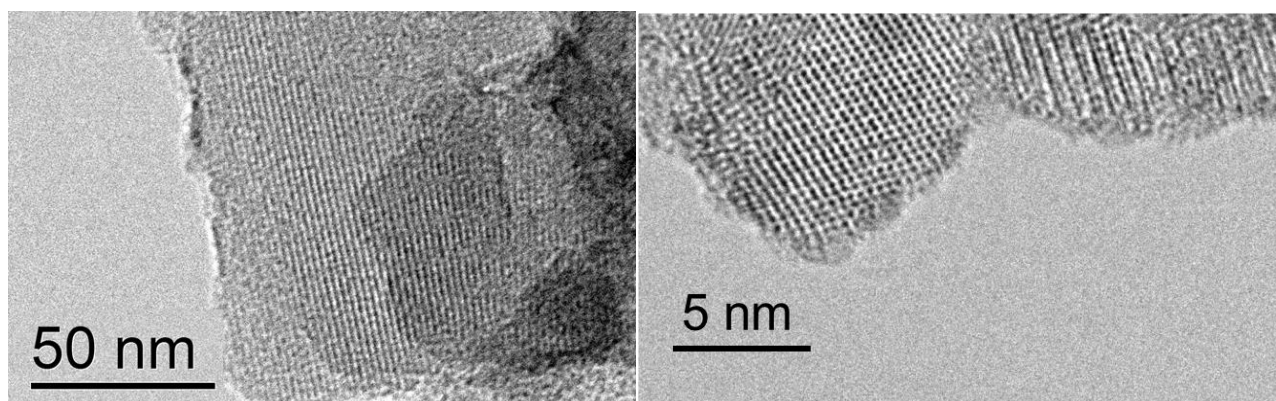


Рисунок 64 – Микрофотографии ПЭМ образца ZSM-5/MCM-41(16)

Морфология полученных материалов была исследована методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 65 в качестве примера представлены микрофотографии материала ZSM-5/MCM-41(16). Макроструктура образцов,

полученных с помощью стабилизации мезопористой структуры, представляет собой глобулы диаметра 0,3-1,2 мкм, которые, в свою очередь, состоят из 20-100 нм кристаллитов.

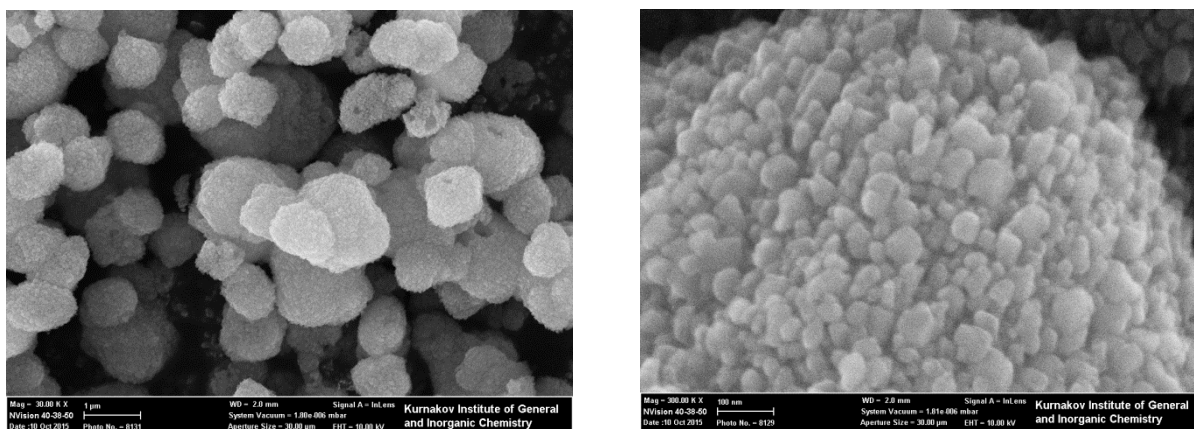


Рисунок 65 – Микрофотографии РЭМ образца ZSM-5/MCM-41(16)

Стоит отметить, что морфология материала ZSM-5/MCM-41(16) схожа с морфологией аморфного материала типа Al-MCM-41 [119]. На микрофотографии РЭМ материала Al-MCM-41 присутствуют аморфные глобулы диаметром до 2 мкм, что может свидетельствовать о схожем механизме формирования мезопористой структуры (рисунок 66).

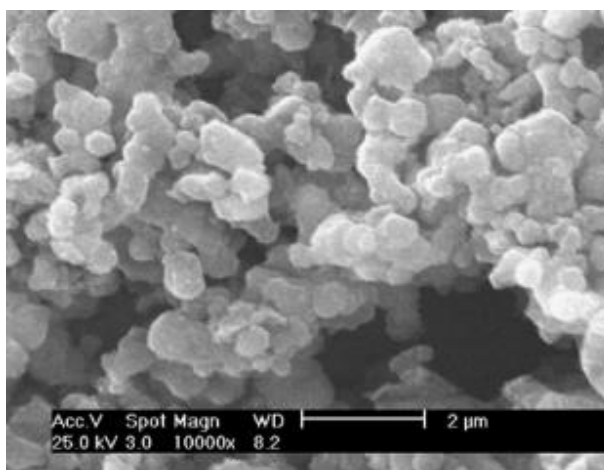


Рисунок 66 – Микрофотографии РЭМ материала Al-MCM-41 [119]

Для установления состояния атомов алюминия в полученных материалах использовали метод ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . Как видно из данных, приведенных на рисунке 67, в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  образца ZSM-5/MCM-41(16) присутствует только один сигнал при  $\delta = 54$  ppm, соответствующий атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в

структуре материала. Доля вне решеточного шестикоординационного алюминия (сигнал при  $\delta = 0$  ppm), образующегося в результате неполной кристаллизации цеолита крайне мала.

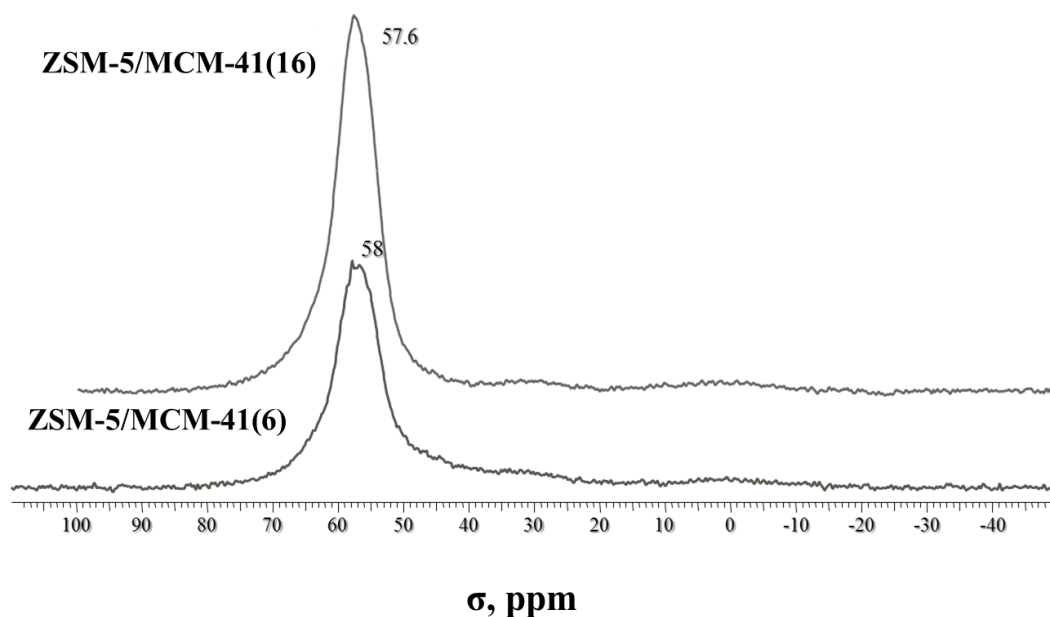


Рисунок 67. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  микро/мезопористых материалов

Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей кислотностью обладает материал ZSM-5/MCM-41(16) (рисунок 68).

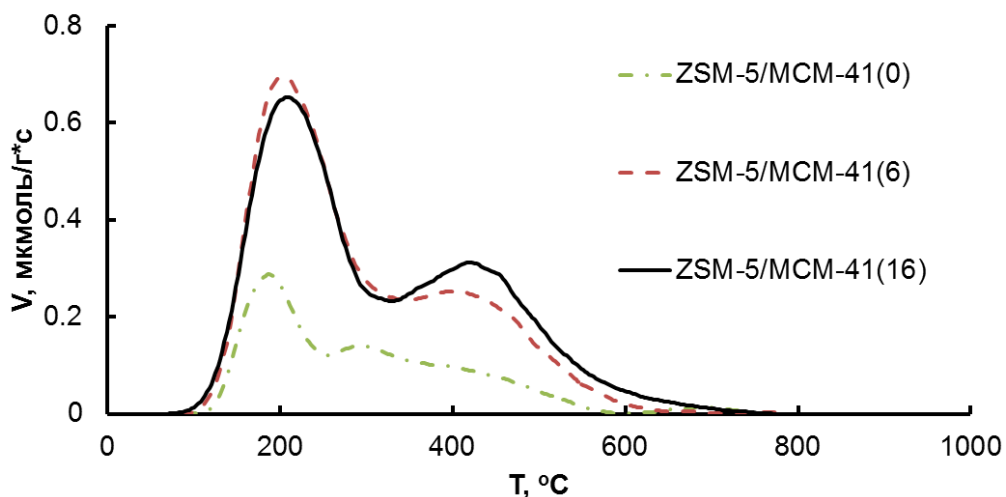


Рисунок 68 – Спектры ТПД аммиака образцов ZSM-5/MCM-41(0, 6, 16)

Кривые термодесорбции имеют выраженные максимумы около  $205^{\circ}\text{C}$ , соответствующие слабым кислотным центрам, неявные максимумы около  $310^{\circ}\text{C}$ , соответствующие кислотным центрам средней силы и выраженные максимумы

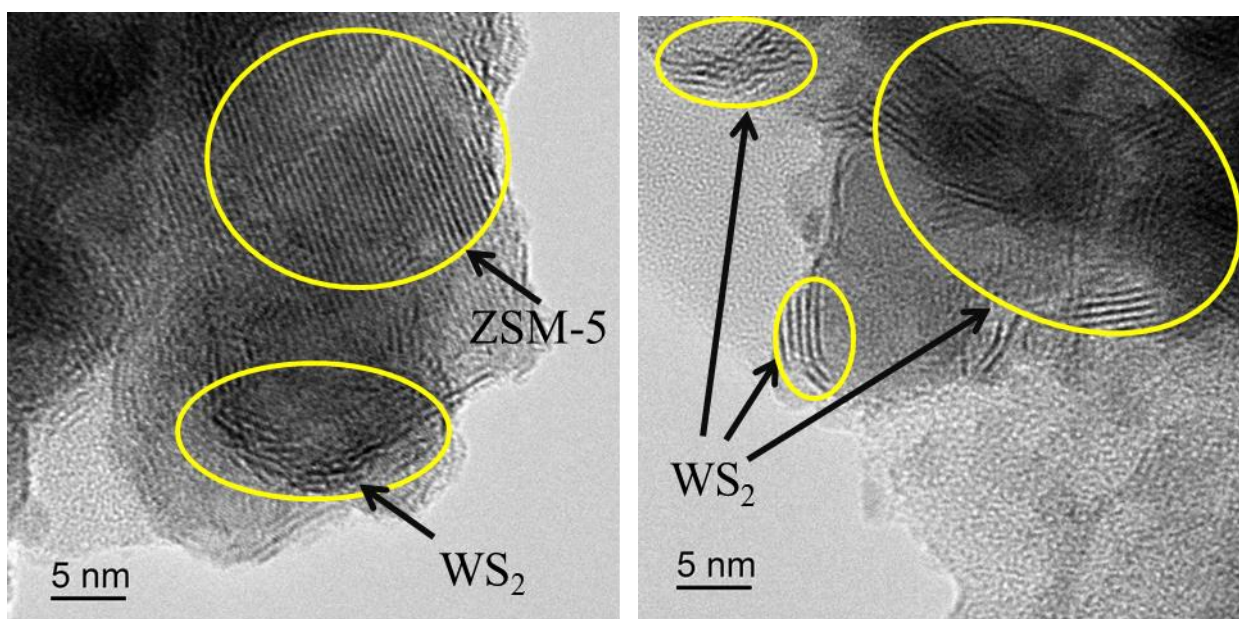


при 440°C, соответствующие сильным кислотным центрам. Для образца ZSM-5/MCM-41(16) характерно наличие большего числа кислотных центров по сравнению материалом ZSM-5/MCM-41(0).

#### **4.2.2 Приготовление и исследование катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X)**

Для проведения каталитических экспериментов полученные материалы типа ZSM-5/MCM-41(X) были использованы в синтезе NiW-сульфидных катализаторов. Для этого на прокаленный материал наносили соли переходных металлов в 0,5 М растворе щавелевой кислоты, после чего оксидную форму катализаторов получали прокаливанием нанесенных образцов. Для исследования влияния природы сульфидирующего агента на активность катализаторов было получено два типа катализаторов. Первый тип катализаторов получали сульфидированием раствором элементарной серы в толуоле, а второй - раствором диметилдисульфида в *n*-гептане.

На рисунке 69 представлены типичные микрофотографии ПЭМ полученных катализаторов. Как и в случае NiW-катализаторов на основе материалов BEA/SBA-15, BEA/TUD, ZSM-5/SBA-15 на полученных снимках наблюдается характерная слоистая структура, представляющая собой частицы WS<sub>2</sub>. Стоит отметить, что на микрофотографиях присутствуют кристаллиты с ровной слоистой структурой (расстояние между слоями ~0,2 нм), соответствующие кристаллитам сульфида никеля (рисунок 70).



А

Б

Рисунок 69 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученных сульфидированием элементарной S (А) и ДМДС (Б)

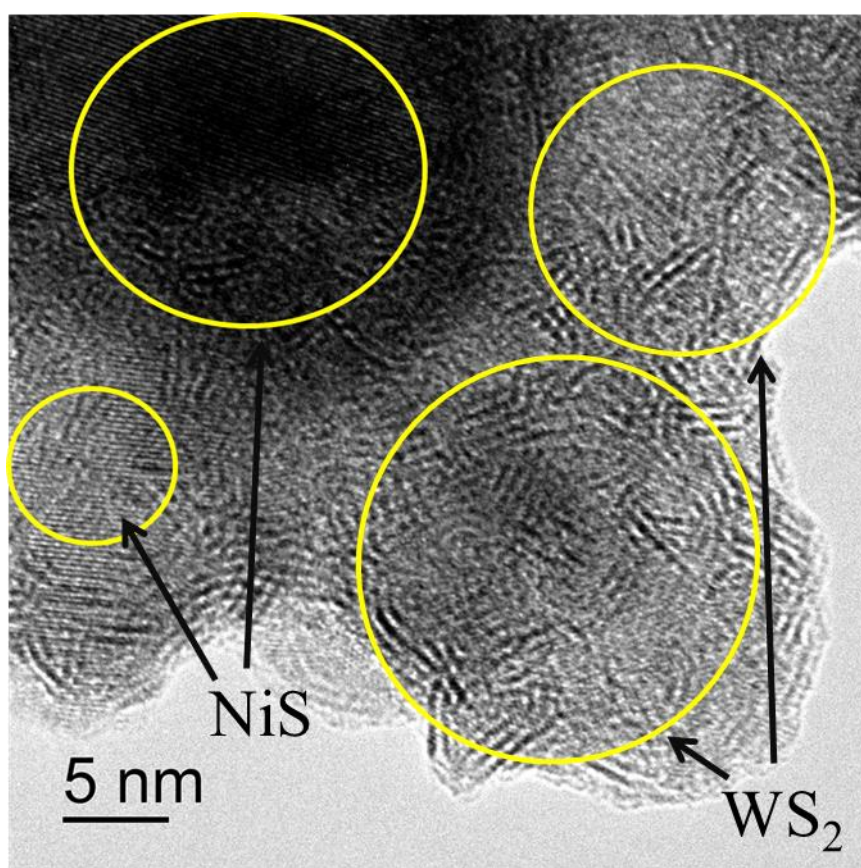


Рисунок 70 – Микрофотография ПЭМ катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученного сульфидированием элементарной серой

Распределения сульфидных частиц по их длине и по количеству слоев приведены на рисунке 71-72. Средняя длина сульфидных частиц в катализаторе, полученном сульфидированием элементарной серой, составляет  $\bar{L} = 4,5$  нм, а среднее число слоев  $\bar{N} = 4,0$ , сульфидирование с помощью диметилдисульфида увеличивает значение средней длины частиц до  $\bar{L} = 5,5$  нм и среднее число слоев до  $\bar{N} = 4,9$ .

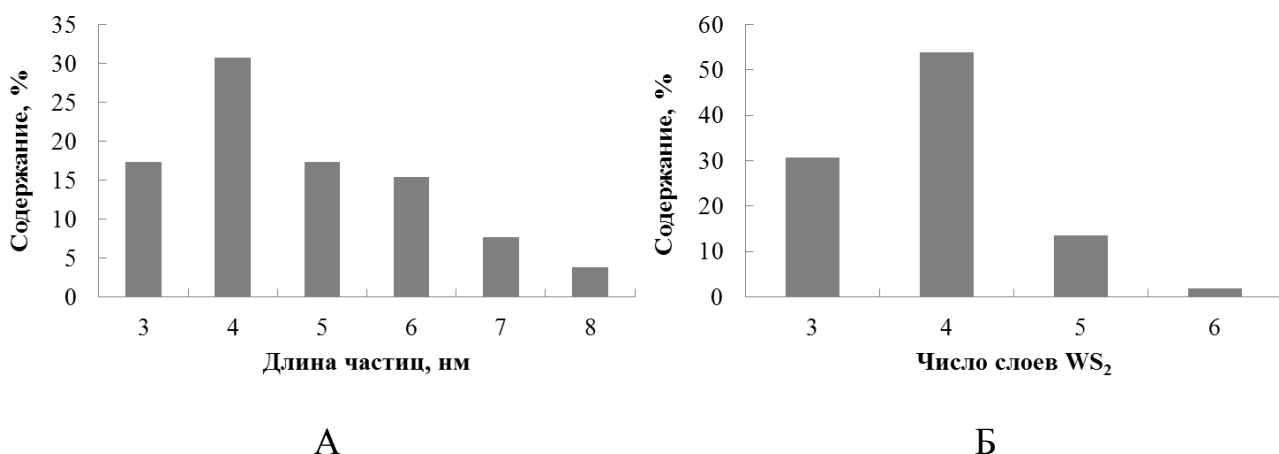


Рисунок 71 – Распределение сульфидных частиц в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном сульфидированием S в толуоле, по их длине (А) и по количеству слоев (Б)

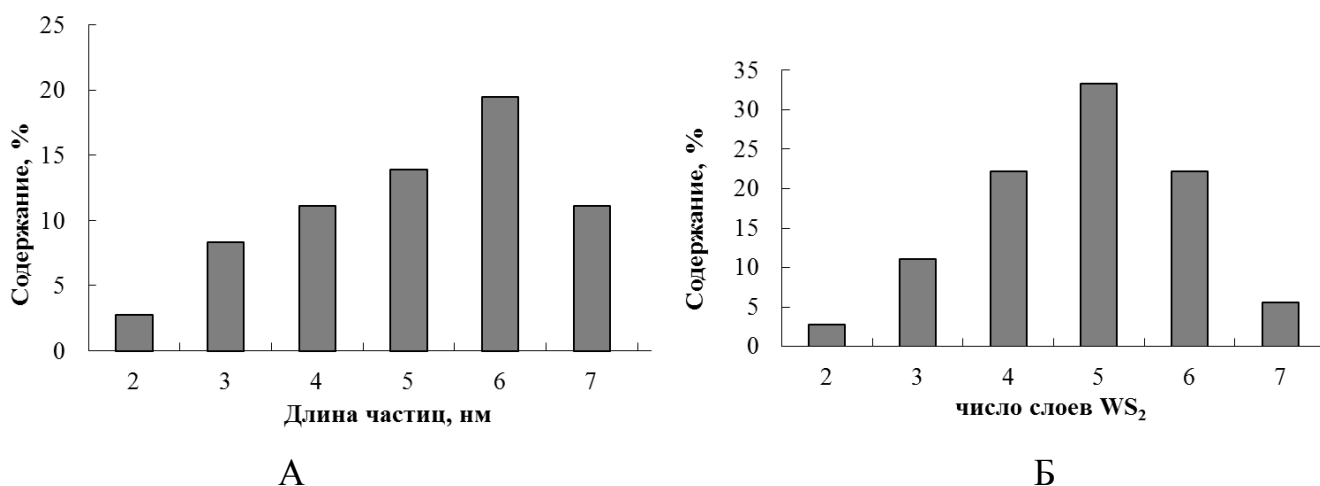


Рисунок 72 – Распределение сульфидных частиц в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном сульфидированием ДМДС, по их длине (А) и по количеству слоев (Б)

Для определения количественного состава сульфидной фазы был применен метод РФЭС. Полученные РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16) содержат пики, относящиеся к соединениям Ni, W, S, Si, C. Присутствие углерода связано с использованием органического растворителя для сульфидирующего агента: для элементарной серы – толуол, для диметилдисульфида – *n*-гептан. Для определения фазового состава соединений W и S была проведена деконволюция W4f и S2p уровней. Обработанные спектры представлены на рисунке 73. Количественный фазовый состав приведен в таблице 28.

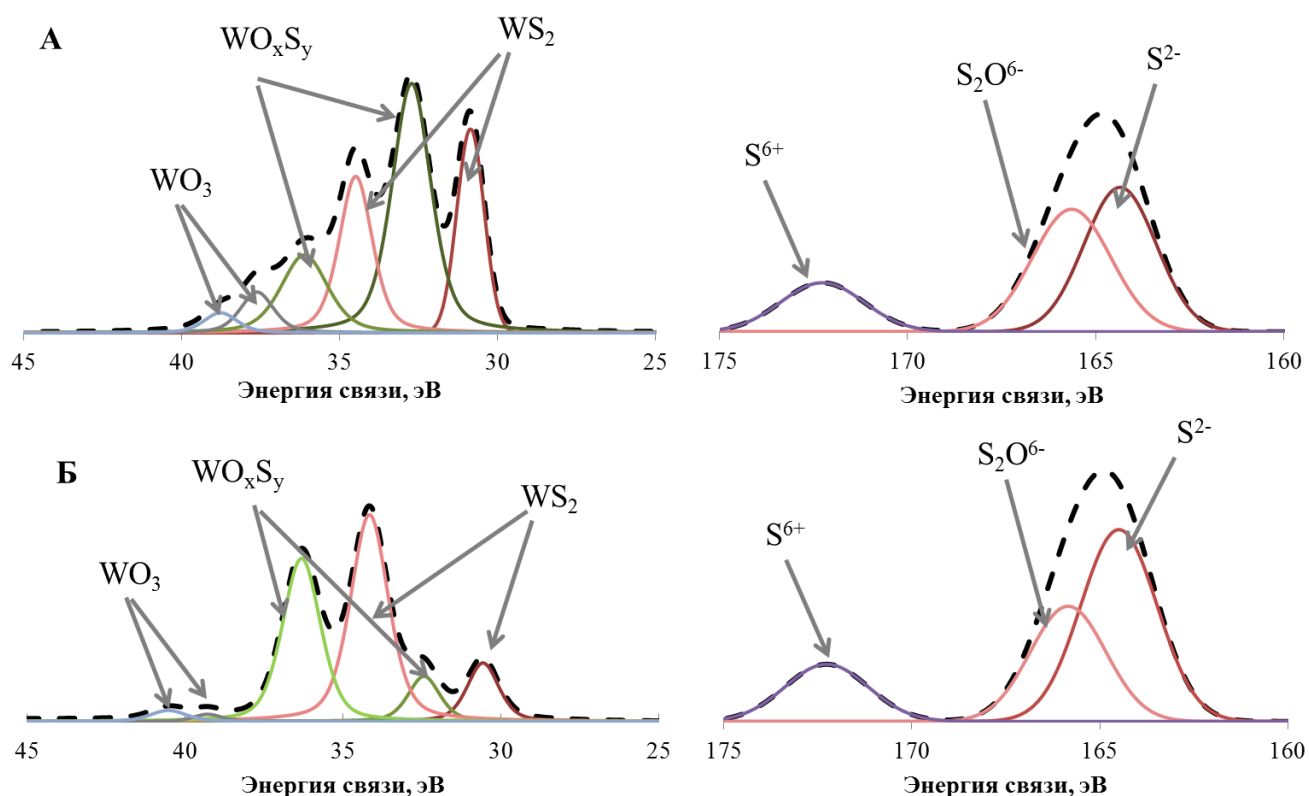


Рисунок 73 – РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16) W4f и S2p уровня, полученных сульфидированием S в толуоле (А) и ДМДС в *n*-гептане (Б)

Содержание вольфрама в виде  $WS_2$  в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования ДМДС, составляет 54,6 ат. %, в то время как большая часть вольфрама в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования элементарной серой, находится в оксисульфидной форме. Низкое содержание сульфидной фазы было дополнительно подтверждено спектром S2p уровня. В образце с большим содержанием фазы  $WS_2$ , содержание серы в виде сульфида

составляет 52,1 ат. %, а в образце с бoльшим содержанием оксисульфида содержание серы в виде сульфида составляет 43,3 ат. %. Стоит отметить тот факт, что содержание  $WS_2$  в полученных катализаторах существенно меньше содержания  $WS_2$  в аналогично полученном катализаторе NiW/ZSM-5, сульфидированном элементарной серой. По-видимому, это связано с текстурными характеристиками микро-мезопористого ZSM-5/MCM-41(16), так как кристаллиты Ni-W(S), находящиеся в мезопорах, менее доступны для сульфидирования. В то время как в случае катализатора NiW/ZSM-5 активная фаза практически не попадает в пористую систему и находится на поверхности кристаллов цеолита, что облегчает процесс сульфидирования.

Таблица 28 - Данные РФЭС для катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16)

Элемент		NiW ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле		NiW ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в <i>n</i> -гептане		Состояние
		Энергия связи, эВ	атом. конц., %	Энергия связи, эВ	атом. конц., %	
W4f	4f7/2	30,8	39,0	30,6	54,6	$WS_2$
	4f5/2	34,5		34,2		
	4f7/2	32,7	53,0	32,4	42,0	$WO_xS_y$
	4f5/2	36,1		36,3		
	4f7/2	37,6	8,0	39,3	3,4	$WO_3$
	4f5/2	38,8		40,5		
Ni2p	2p3/2	853.0	37,5	851,6	14,3	NiS
	2p1/2	870.0		868,8		
	2p3/2	855.8	26,8	854,9	44,1	Ni-W-S
	2p1/2	873.5		872,6		
	2p3/2	861.0	35,7	860,7	41,6	NiO
	2p1/2	877.9		878,5		
S2p	2p3/2	164.3	43,3	164,5	52,1	$S^{2-}$
	2p3/2	165.6	39,8	165,8	31,0	$(O_2S)^{6-}$
	2p3/2	172.3	16,9	172,3	16,9	$(SO_4)^{2-}$

В катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования ДМДС, содержание никеля в виде оксида, согласно данным РФЭС, составляет 41,6 ат. %, в то время как для катализатора, полученного сульфидированием элементарной серой, содержание никеля в виде оксида составляет 35,7 ат. %. Данный результат, по-видимому, связан с тем, что в случае сульфидирования ДМДС никель преимущественно находится в Ni-W-S фазе - 44,1 ат. %, а в катализаторе, полученном сульфидированием элементарной серой, содержание никеля в Ni-W-S фазе - 26,8 ат. %.

Элементный состав поверхности полученных образцов также определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и РФЭС (таблица 29)

*Таблица 29 - Элементный анализ поверхности, полученный обработкой энергодисперсионного рентгеновского спектра и рентгенофотоэлектронного спектра катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16) в сульфидной форме*

Образец	Атомные концентрации, %				
	O	Si,	S	Ni	W
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия					
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле	<b>66,6</b>	<b>16,7</b>	<b>6,3</b>	<b>6,7</b>	<b>3,7</b>
Станд. отклонение	6,8	3,2	0,5	2,4	0,7
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в <i>n</i> -гептане	<b>67,8</b>	<b>18,9</b>	<b>5,9</b>	<b>7,4</b>	<b>4,0</b>
Станд. отклонение	6,0	3,6	0,8	1,0	0,8
Рентгенофотоэлектронная спектроскопия					
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле	<b>67,4</b>	<b>17,3</b>	<b>5,5</b>	<b>6,1</b>	<b>3,7</b>
Станд. отклонение	6,0	4,0	0,4	0,9	0,6
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в <i>n</i> -гептане	<b>65,9</b>	<b>17,4</b>	<b>4,9</b>	<b>7,4</b>	<b>4,4</b>
Станд. отклонение	7,4	3,2	0,9	1,6	0,8

Результаты элементного анализа также подтверждают неполное сульфидирование катализаторов. Так, содержание серы в случае 100% сульфидирования должно составлять более 13 ат. %, а в полученных образцах содержание серы составляет от 4,9 до 6,3 ат. %. Также стоит отметить тот факт, что содержание вольфрама на поверхности полученных образцов оказалось завышенным по сравнению с загрузкой металлов на стадии синтеза. Данный результат, по-видимому, связан с тем, что сульфид никеля имеет более широкое распределение частиц по размерам, за счет чего некоторые кристаллиты сульфида никеля способны глубже проникать в пористую систему материала ZSM-5/MCM-41(16).

Морфологию сульфидных катализаторов изучали с помощью растровой электронной микроскопии. Микрофотография РЭМ и энергодисперсионный рентгеновский спектр образца NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученного сульфидированием ДМДС, приведены на рисунке 74. Светлые частицы на приведенной микрофотографии РЭМ – кристаллиты Ni и W. Из данных РЭМ следует, что активная фаза равномерно распределена на поверхности микро-мезопористого ZSM-5/MCM-41(16).

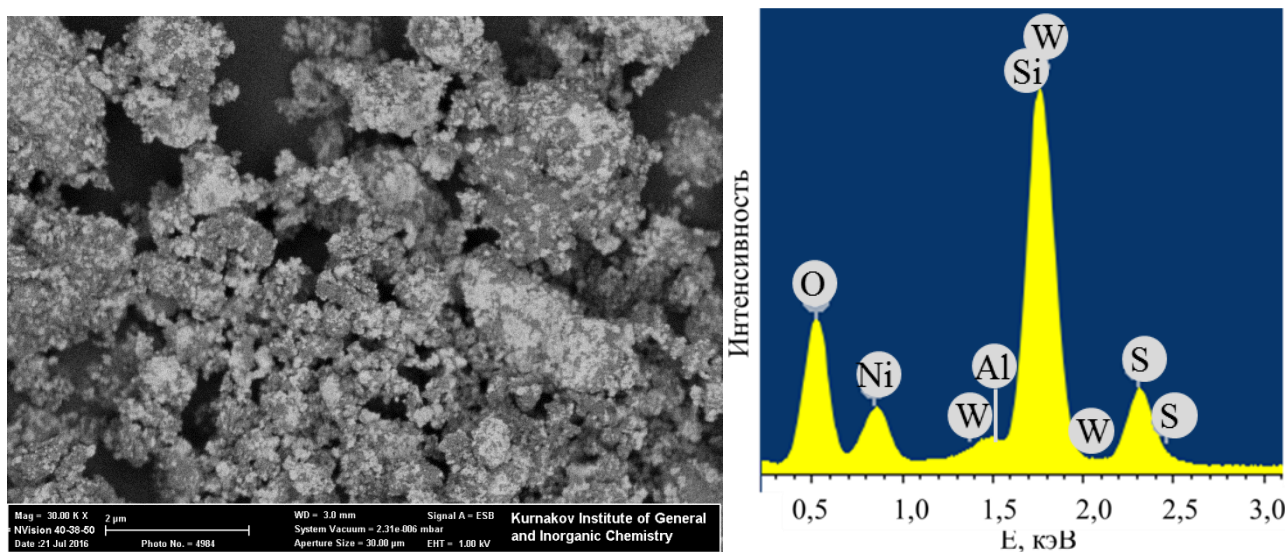


Рисунок 74 – Микрофотография РЭМ (А) и рентгеновский спектр всех частиц на микрофотографии (Б) катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученного сульфидированием ДМДС

Фазовый состав катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученного сульфидированием ДМДС, был также исследован методом РФА (рисунок 75). Анализ приведенной рентгенограммы показал, что в данном образце содержится фаза NiS, WS<sub>2</sub>, цеолита ZSM-5, а также в небольших количествах содержится фаза оксидов Ni и W. Содержание фазы Ni-W-S, идентифицированной методом РФЭС, не было обнаружено на рентгенограмме полученного образца из-за наложения рефлексов цеолита, сульфидов никеля и вольфрама.

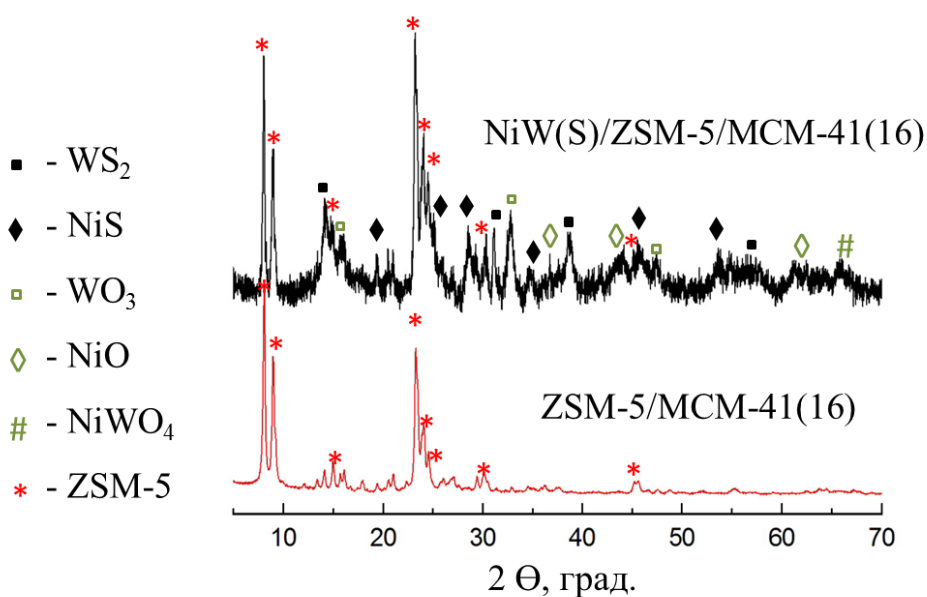


Рисунок 75 – Сравнение рентгенограмм микро/мезопористого материала ZSM-5/MCM-41 и NiW-катализатора на его основе, полученного сульфидированием элементарной серой.

Таким образом, физико-химический анализ катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(16) показал, что сульфидирование образцов с помощью ДМДС, по сравнению с сульфидированием с помощью элементарной серы, приводит к образованию более крупных кристаллитов WS<sub>2</sub>. Никель в данном образце преимущественно находится в Ni-W-S фазе.



### 4.2.3 Каталитические свойства сульфидных катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X)

Полученные катализаторы типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X) были протестированы в гидрировании модельной смеси, содержащей 15 масс. % нафталина и 25 масс. % толуола в  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ . Для сравнения активностей катализаторов на основе материалов ZSM-5/MCM-41(0;6) в гидрировании модельной смеси оксидная форма катализаторов была сульфидирована с помощью элементарной серы. Результаты показали, что катализатор NiW/ZSM-5/MCM-41(0) проявил самую низкую активность в гидрировании модельной смеси. Конверсия нафталина составила 80 %, а селективность по продуктам полного гидрирования – 8 %. При этом сульфидный катализатор на основе материала ZSM-5/MCM-41(6) проявил высокую активность в гидродециклизации и в гидроизомеризации нафталина. Селективность по продуктам с раскрытием цикла составила 36 % (таблица 30).

*Таблица 30 – Гидрирование модельной смеси 15% нафталина+25% толуола в  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  при  $300^\circ\text{C}$ , 50 атм  $\text{H}_2$ ,  $\tau=3$  ч, 1200 м.д. серы,  $(m(\text{NiW})/m(\text{субстр}))=25$ )*

Показатель	NiW/ZSM-5/MCM-41(0)	NiW/ZSM-5/MCM-41(6)
Конверсия нафталина, масс. %	80	~85
Селективность по декалинам, %	8	~0
Селективность по продуктам гидроизомеризации нафталина, %	~0	9
Селективность по алкилбензолам, %	~0	36
Конверсия толуола	~0	1

Схема образования продуктов гидродециклизации представлена на рисунке 76. Гидрирование нафталина до тетралина происходит гораздо быстрее гидрирования тетралина до декалинов. Далее происходит гидрирование тетралина до изомерных декалинов либо разрыв С-С связей с образованием алкилбензолов. Поскольку данная стадия практически необратима в условиях эксперимента, то образование продуктов с раскрытием цикла смещает равновесие реакции нафталин $\leftrightarrow$ тетралин в сторону последнего, что является возможным объяснением более высокой конверсии нафталина на катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(6) по сравнению с NiW/ZSM-5/MCM-41(0).

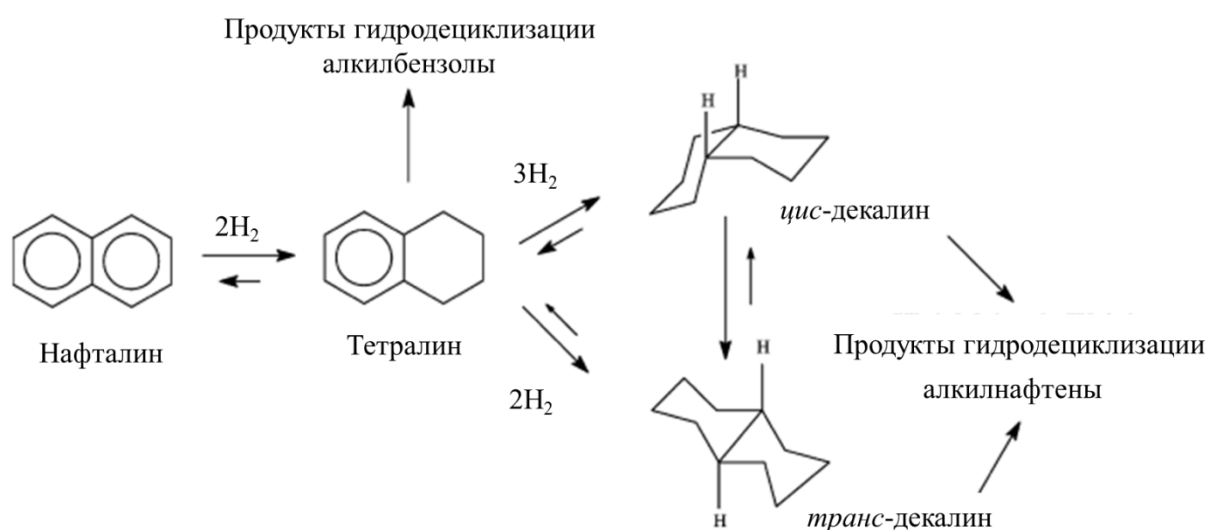
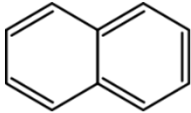
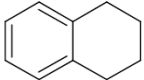
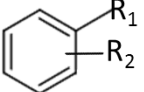
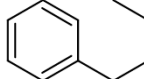
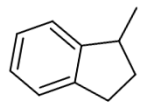
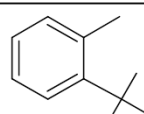
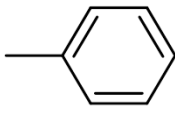
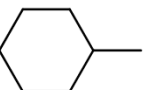
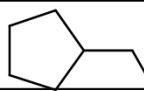


Рисунок 76 – Схема получения продуктов с раскрытием цикла в результате гидродеароматизации нафталина

Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы на основе мезопористого материала ZSM-5/MCM-41(16) были получены сульфидированием элементарной серой и ДМДС. Тестирование данных катализаторов в гидрировании модельной смеси показало, что конверсия ароматических углеводородов существенным образом не изменяется при варьировании сульфидирующего агента. Так, конверсия нафталина в случае катализатора, полученного с использованием элементарной серы, составляет 95%, а при использовании ДМДС – 93%. При этом селективность по продуктам с раскрытием цикла оказалась несколько выше при использовании катализатора, полученного сульфидированием ДМДС (таблица 31).

Данное различие может быть связано с доступностью кислотных центров носителя. Так как размер частиц активной фазы, локализуемых преимущественно на кислотных центрах, при использовании ДМДС превышает размер частиц в случае использования элементарной серы, то можно предположить, что в этом случае будет наблюдаться больше доступных кислотных центров. Следовательно, адсорбция углеводородов к кислотным центрам материала ZSM-5/MCM-41(16) будет выше в случае использования ДМДС.

Таблица 31 – Распределение продуктов гидрирования модельной смеси, состоящей из 15 масс. % нафталина+25 масс. % толуола в  $n$ -C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, на катализаторах NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученных сульфидированием элементарной серой и ДМДС, ( $m(\text{NiW})/m(\text{субстр})=25$ )

300°C, 50 атм H <sub>2</sub> , τ=3 ч, 1200 м.д. S (ДБТ)		Селективность, %	
Субстрат	Продукт	NiW/ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле	NiW/ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в $n$ -гептане
		64,0	63,6
		12,8	14,3
		13,8	13,0
		6,1	4,3
		3,3	4,8
		74	78
		26	22

\*R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>

Как уже было сказано ранее, носитель может быть получен в виде гранул при проведении каталитических экспериментов в проточном режиме. Для проведения экспериментов по гидродеароматизации ЛГКК был выбран катализатор типа NiW/ZSM-5/MCM-41(16) вследствие подходящих физико-химических и каталитических свойств. Для этого микро-мезопористый материал ZSM-5/MCM-41(16) механически смешивали со связующим компонентом – бемитом, после чего добавляли пептизирующий раствор и формовали цилиндрические гранулы диаметром 0,8 мм и высотой 1-3 мм. Далее гранулы сушили, прокаливали и получали носитель с содержанием микро-мезопористого компонента 70 масс. %. Прокаленный носитель пропитывали раствором нитрата никеля и метавольфрамата аммония в 0,5 М щавелевой кислоте. После чего нанесенные образцы сушили, прокаливали и помещали в лабораторную установку. Перед проведением каталитических экспериментов оксидная форма катализаторов была сульфидирована раствором 1 масс.% ДМДС в ЛГКК. Таким образом, были получен катализатор состава NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты экспериментов по гидродеароматизации фракции ЛГКК приведены в таблице 32.

Таблица 32 - Результаты гидродеароматизации фракции ЛГКК на NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

( $P=50$  атм.  $H_2$ ,  $H_2/\text{сырье}=300$  л/л,  $LHSV=2$  ч<sup>-1</sup>)

Т, °С	Содержание углеводородов, масс. %			Содерж. серы, м.д.
	Моноароматические	Диароматические	Полиароматические	
<b>Исх. ЛГКК</b>	<b>28,0</b>	<b>23,8</b>	<b>3,5</b>	<b>3500</b>
300	31,3	9,7	1,3	1900
320	34,0	7,3	0,8	1840
340	37,6	7,1	0,6	1610
360	36,7	6,9	0,5	1150
380	35,1	7,6	0,8	900

Как видно из приведенных данных, при повышении температуры с 300°C до 360°C наблюдается плавное снижение содержания диароматических и полиароматических углеводородов, а при повышении до 380°C – увеличение до 7,6% и 0,8% соответственно. Также стоит отметить, что наиболее существенное снижение содержания серы происходит при росте температуры с 340 до 360°C.

Таким образом, применение катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в проточном режиме при оптимальных условиях гидроочистки ЛГКК (360°C, 50 атм. H<sub>2</sub>, LHSV=2 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/сырье=300 л/л) позволило снизить содержание полиароматических углеводородов с 3,5 % до 0,5 %, диароматических углеводородов с 23,8 % до 6,9 % и сернистых соединений с 3500 ppm до 1150 ppm.

## 5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые получены эффективные Ni-W сульфидные катализаторы на основе микро-мезопористых материалов различного строения для гидродеароматизации дизельных фракций. Состав и структура носителей и катализаторов на их основе были подтверждены методами ИК и ЯМР спектроскопии, ПЭМ, РФА, РФЭС, ТПД  $\text{NH}_3$ , низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота.
2. Установлено, что метод двойного темплатного синтеза является оптимальным для получения микро-мезопористых материалов с высоким содержанием средних и сильных кислотных центров, что позволяет создать эффективные сульфидные катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций.
3. Установлено, что Ni-W-катализаторы на основе микро-мезопористых материалов демонстрируют высокую активность в гидрировании ароматических, в том числе сернистых соединений. Так, в гидрировании 2-метилнафталина конверсия при использовании катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15 составила  $\sim 100\%$ , при селективности по метилдекалинам более 70%. В гидродеароматизации метилнафталиновой фракции, содержащей более 99 масс. % диароматических углеводородов, тот же катализатор позволяет снизить их содержание практически в два раза.
4. Показано, что в гидродеароматизации фракции ЛГКК, содержащей 23,8 масс. % диароматических соединений и 3500 м.д. серы, наиболее эффективно проявили себя каталитические системы на основе ZSM-5/MCM-41(16) и ZSM-5/SBA-15(1). Так, в присутствии NiW/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  удалось достичь снижения доли диароматических углеводородов в 1,7 раза по сравнению с промышленным NiMo-катализатором АГКД-400. В случае NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержание диароматических углеводородов снизилось до 6,9 масс. %, а содержание сернистых соединений снизилось в 3 раза.

5. Показано, что в гидрировании тяжелых нефтяных остатков кислотность материалов играет менее значимую роль, чем размер пор и величина удельной поверхности. Так, использование NiW-катализатора на основе материала ZSM-5/SBA-15(2) (обладающего самой низкой кислотностью – 32 мкмоль/г) в гидрировании нефтешлама ( $T = 400^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 90$  атм.,  $\tau = 3$  ч) позволило увеличить содержание светлых фракций ( $T_{\text{кип.}} < 350^{\circ}\text{C}$ ) с 44 до 72 масс. %.
6. Показано, что использование Ni-W сульфидного катализатора на основе ZSM-5/MCM-41(16), обладающего сильными кислотными центрами, в гидрировании смеси нафталина и толуола позволило получить продукты гидродециклизации, обладающие более высокими цетановыми числами. Селективность по продуктам раскрытия цикла составила ~ 30%.

## 6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГДА – гидродеароматизация

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДБТ – дибензотиофен

ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга

М.д. – миллионная доля

ПАВ – поверхностно активное вещество

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТПД NH<sub>3</sub> – термопрограммируемая десорбция аммиака

ЯМР – ядерный магнитный резонанс



## 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanislaus A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // *Catalysis Today* – 2010. – V. 153 – № 1–2 – P.1–68.
2. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / Song C. // *Catalysis Today* – 2003. – V. 86 – № 1–4 – P.211–263.
3. ТР ТС 013/2011, Технический регламент таможенного союза. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
4. Климов О.В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки / Климов О.В. // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2011. – Т. 19 – С.59–66.
5. Mukai Y. Survey of Petroleum Refining Technology for High-quality ( Ultra-low Sulfur Content ) Diesel Fuel / Mukai Y., Hisamitsu T. – 2001. – P.1–14.
6. Meynen V. Verified syntheses of mesoporous materials / Meynen V., Cool P., Vansant E.F. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2009. – V. 125 – № 3 – P.170–223.
7. Tao Y. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. / Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. // *Chemical reviews* – 2006. – V. 106 – № 3 – P.896–910.
8. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis / Corma A. // *Chemical Reviews* – 1997. – V. 97 – № 6 – P.2373–2419.
9. Möller K. Mesoporosity--a new dimension for zeolites. / Möller K., Bein T. // *Chemical Society reviews* – 2013. – V. 42 – № 9 – P.3689–707.
10. Demirel B. High conversion ( 98 %) for the hydrogenation of 1 -methylnaphthalene to methyldecalins / Demirel B., Wiser W.H. // *Fuel Processing Technology* – 1997. – V. 53 – P.157–169.
11. Stanislaus A. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review / Stanislaus A., Cooper B. // *Catalysis Reviews* – 1994. – V. 36 – № May 2013 – P.75–123.
12. Topsoe H. Hydrotreating Catalysis / H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. – 1-269с.
13. Chianelli R. *Catalysis Reviews: Science and Engineering Fundamental Studies of*

Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts / Chianelli R. // *Catalysis Reviews* – 1984. – V. 26 – 2013 – P.361–393.

14. Виноградова Н.Я. О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив / Виноградова Н.Я., Гуляева Л.А., Хавкин В.А. // *Технология нефти и газа* – 2008. – Т. 54 – № 1 – С.4–10.

15. Navalikhina M.D. Heterogeneous hydrogenation catalysts / Navalikhina M.D., Krylov O. V // *Russian Chemical Reviews* – 1998. – V. 67 – № 7 – P.587–616.

16. Nishijima A. Catalyst design and development for upgrading aromatic hydrocarbons / Nishijima A., Kameoka T., Sato T., Matsubayashi N., Nishimura Y. // *Catalysis Today* – 1998. – V. 45 – № 1–4 – P.261–269.

17. Shimada H. Dual-functional Ni-Mo sulfide catalysts on zeolite-alumina supports for hydrotreating and hydrocracking of heavy oils // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 106. – 115–128P.

18. Sato K. Hydrocracking of Tetralin over NiW/USY Zeolite Catalysts: For the Improvement of Heavy-Oil Upgrading Catalysts / Sato K., Iwata Y., Miki Y., Shimada H. // *Journal of Catalysis* – 1999. – V. 56 – № 1 – P.45–56.

19. Cooper B.H. Aromatic saturation of distillates: An overview / Cooper B.H., Donnis B.B.L. // *Applied Catalysis A: General* – 1996. – V. 137 – № 2 – P.203–223.

20. Simon G. Kukes, Frederick T. Clark P.D.H. Distillate hydrogenation / Simon G. Kukes, Frederick T. Clark P.D.H. – 1991.

21. Edward C. Haun, Gregory J. Thompson, Jayant K. Gorawara D.K.S. Two-stage hydrodesulfurization and hydrogenation process for distillate hydrocarbons / Edward C. Haun, Gregory J. Thompson, Jayant K. Gorawara D.K.S. – 1990.

22. Berg J.P. van den Deep desulphurisation and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing / Berg J.P. van den, Lucien J.P., Germaine G., Thielemans G.L.B. // *Fuel Processing Technology* – 1993. – V. 35 – № 1–2 – P.119–136.

23. Calemma V. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts / Calemma V., Giardino R., Ferrari M. // *Fuel Processing Technology* – 2010. – V. 91 – № 7 – P.770–776.

24. Vradman L. Hydrodearomatization of petroleum fuel fractions on silica supported Ni-W sulphide with increased stacking number of the WS<sub>2</sub> phase / Vradman L., Landau M. V, Herskowitz M. // *Fuel* – 2003. – V. 82 – № 6 – P.633–639.

25. Arribas M. a. Hydrogenation and ring opening of Tetralin over bifunctional catalysts based on the new ITQ-21 zeolite / Arribas M. a., Corma a., Díaz-Cabañas M.J., Martínez a. // *Applied Catalysis A: General* – 2004. – V. 273 – № 1–2 – P.277–286.
26. Kubička D. Ring opening of decalin over zeolitesI. Activity and selectivity of proton-form zeolites / Kubička D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Niemi V., Salmi T., Murzin D.Y. // *Journal of Catalysis* – 2004. – V. 222 – № 1 – P.65–79.
27. Chen N. Y. D.T.F. Molecular Transport and Reaction in Zeolites, Design and Application of Shape Selective Catalysts / D. T. F. Chen N. Y., Smith C. M. – New York: VCH, 1994.
28. Paál Z. A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons / Paál Z., Tétényi P. // *Nature* – 1977. – V. 267 – № 5608 – P.234–236.
29. Gault F.G. Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals / Gault F.G. // *Advances in Catalysis* – 1981. – V. 30 – № C – P.1–95.
30. Kresge C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. // *Nature* – 1992. – V. 359 – № 6397 – P.710–712.
31. Trong On D. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // *Applied Catalysis A: General* – 2001. – V. 222 – № 1–2 – P.299–357.
32. McCusker L.B. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts / McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2003. – V. 58 – № 1 – P.3–13.
33. Beck J.S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. // *Journal of the American Chemical Society* – 1992. – V. 114 – № 27 – P.10834–10843.
34. Soler-Illia G.J. de A.A. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures / Soler-Illia G.J. de A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. // *Chemical Reviews* – 2002. – V. 102 – № 11 – P.4093–4138.
35. Liu S.M. Synthesis of Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanotubes / Liu S.M., Gan L.M., Liu L.H., Zhang W.D., Zeng H.C. // *Chemistry of Materials* – 2002. – V. 14 – № 3 – P.1391–1397.
36. Song C. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co–Mo catalyst for

- hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels / Song C., Madhusudan Reddy K. // *Applied Catalysis A: General* – 1999. – V. 176 – № 1 – P.1–10.
37. Song C. A new method for preparing unsupported high-surface-area MoS<sub>2</sub> catalyst-spectroscopic characterization : Chemistry of diesel fuels / Song C., Madhusudan Reddy K., Yoneyama Y. // *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* – V. 43 – № 4 – P.563–566.
38. Reddy K.M. Mesoporous zeolite-supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of petroleum resids / Reddy K.M., Wei B., Song C. // *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* – V. 42 – № 2 – P.396–400.
39. Song C. Mesoporous zeolite-supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels : Symposium on removal of aromatics, sulfur and olefins from gasoline and diesel / Song C., Reddy K.M. // *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* – V. 41 – № 3 – P.567–573.
40. Turaga U.T. Influence of nitrogen on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene : Sulfur removal from gasoline and distillate streams / Turaga U.T., Wang G., Ma X., Song C., Schobert H.H. // *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* – V. 47 – № 1 – P.89–92.
41. Turaga U. Deep hydrodesulfurization of diesel and jet fuels using mesoporous molecular sieve-supported Co-Mo/MCM-41 catalysts / Turaga U., Song C. // *Preprints - American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* – V. 46 – № 3 – P.275–279.
42. Turaga U.T. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil / Turaga U.T., Song C. // *Catalysis Today* – 2003. – V. 86 – № 1–4 – P.129–140.
43. Rodríguez-Castellón E. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization / Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Eliche-Quesada D. // *Fuel* – 2008. – V. 87 – № 7 – P.1195–1206.
44. Wang A. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co–Mo Catalysts / Wang A., Wang Y., Kabe T., Chen Y., Ishihara A., Qian W. // *Journal of Catalysis* – 2001. – V. 199 – № 1 – P.19–29.
45. Wang A. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts II. Sulfided Ni–Mo Catalysts / Wang A. // *Journal of Catalysis* – 2002. – V. 210 – № 2 – P.319–327.
46. Vradman L. High loading of short WS<sub>2</sub> slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and

- performance in hydrodesulfurization and hydrogenation / Vradman L., Landau M. V., Herskowitz M., Ezersky V., Talianker M., Nikitenko S., Koltypin Y., Gedanken A. // *Journal of Catalysis* – 2003. – V. 213 – № 2 – P.163–175.
47. Li Y. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15 / Li Y., Pan D., Yu C., Fan Y., Bao X. // *Journal of Catalysis* – 2012. – V. 286 – P.124–136.
48. Klimova T. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio / Klimova T., Reyes J., Gutierrez O., Lizama L. // *Applied Catalysis A: General* – 2008. – V. 335 – № 2 – P.159–171.
49. Huirache-Acuña R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates / Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C. V., Rivera-Muñoz E.M., Nava R., Torres B., Fierro J.L.G. // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2012. – V. 125 – P.473–485.
50. Franck J.P. Catalysts for the Hydrocracking of Heavy Gas Oils into Middle Distillates / Franck J.P., page J.F. Le // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1981. – V. 7 – PART B – P.792–803.
51. Томина Н.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* – 2008. – Т. 52 – № 4 – С.41–52.
52. Schuit G.C.A. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization / Schuit G.C.A., Gates B.C. // *AIChE Journal* – 1973. – V. 19 – № 3 – P.417–438.
53. Voorhoeve R. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts / Voorhoeve R., Stuijver J.C.M. // *Journal of Catalysis* – 1971. – V. 23 – № 2 – P.243–252.
54. Delmon B. A new concept explaining catalytic synergy between two solid phases / Delmon B. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* – 1980. – V. 13 – № 3 – P.203–208.
55. Daage M. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model // *J. Catal.* – 1994. – V. 149. – № 2. – 414–427P.
56. Chianelli R.R. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials / Chianelli R.R., Daage M., Ledoux M.J. // *Advances in Catalysis* – 1994. – V. 40 – № C – P.177–232.
57. Topsøe N.-Y. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption / Topsøe N.-Y., Topsøe H. // *Journal of Catalysis* – 1983. – V. 84 – № 2 – P.386–401.

58. Topsøe H. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase / Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. // *Journal of Catalysis* – 1981. – V. 68 – № 2 – P.433–452.

59. Clausen B.S. Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts Studied by EXAFS Springer Berlin Heidelberg, 1984. – 181–186P.

60. Lauritsen J. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts / Lauritsen J., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B., Topsøe H., Besenbacher F. // *Journal of Catalysis* – 2001. – V. 197 – № 1 – P.1–5.

61. Topsøe H. Progress in the Design of Hydrotreating Catalysts Based on Fundamental Molecular Insight / Topsøe H., Clausen B.S., Topsøe N.Y., Zeuthen P. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1989. – V. 53 – № C – P.77–102.

62. Besenbacher F. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects / Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J. V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H. // *Catalysis Today* – 2008. – V. 130 – № 1 – P.86–96.

63. Lysenko S. V. Hydrogenation of aromatic compounds in the presence of dibenzothiophene over bimetallic catalysts containing mesoporous aluminosilicates / Lysenko S. V., Baranova S. V., Maksimov A.L., Kardashev S. V., Kulikov A.B., Shirokopoyas S.I., Ostroumova V.A., Petrov N.Y., Karakhanov E.A. // *Petroleum Chemistry* – 2013. – V. 53 – № 2 – P.97–101.

64. Lohse U. Y Zeolite Acidity Dependence on the Si/Al Ratio / Lohse U., Parltitz B., Patzelova V. // *Journal of Physical Chemistry* – 1989. – V. 93 – № 2 – P.3677–3683.

65. Stach H. Mordenite acidity: dependence on the silicon/aluminum ratio and the framework aluminum topology. 2. Acidity investigations / Stach H., Jtichen J., Jerschke H., Lobe U., Parltitz B., Hunger M. // *Journal of Physical Chemistry* – 1992. – V. 96 – № 21 – P.8480–8485.

66. Shirazi L. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size / Shirazi L., Jamshidi E., Ghasemi M.R. // *Crystal Research and Technology* – 2008. – V. 43 – № 12 – P.1300–1306.

67. Bie Y. Hydrodeoxygenation of Methyl Heptanoate over Noble Metal Catalysts : Catalyst

- Screening and Reaction Network / Bie Y., Gutierrez A., Viljava T.R., Kanervo J.M., Lehtonen J. – 2013.
68. Boesen R.R. Investigation and Modelling of Diesel Hydrotreating Reactions / Boesen R.R. – 2010. – № December.
69. Goyvaerts D. Factors Affecting the Formation of Extra-Framework Species and Mesopores During Dealumination of Zeolite Y / Goyvaerts D., Martens J.A., Grobet P.J. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1991. – V. 63 – P.381–395.
70. Kerr G.T. Intracrystalline rearrangement of constitutive water in hydrogen zeolite Y / Kerr G.T. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1967. – V. 71 – № 12 – P.4155–4156.
71. Mao R.L. Van pH of the Sodium Carbonate Solution used for the Desilication of Zeolite Materials / Mao R.L. Van, Ramsaran A., Xiao S., Yaot J., Semme V. // *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society* – 1995. – V. 5 – № 3 – P.533–535.
72. Groen J.C. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent / Groen J.C., Peffer L.A.A., Moulijn J.A., Perez-Ramirez J. // *Chemistry - A European Journal* – 2005. – V. 11 – № 17 – P.4983–4994.
73. Wei X. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication / Wei X., Smirniotis P.G. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2006. – V. 97 – № 1 – P.97–106.
74. Groen J.C. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions / Groen J.C., Sano T., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J. // *Journal of Catalysis* – 2007. – V. 251 – № 1 – P.21–27.
75. Ivanova I.I. Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts / Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Yuschenko V. V., Knyazeva E.E. // *Pure and Applied Chemistry* – 2004. – V. 76 – № 9 – P.1647–1657.
76. Wang S. A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve / Wang S., Dou T., Li Y., Zhang Y., Li X., Yan Z. // *Catalysis Communications* – 2005. – V. 6 – № 1 – P.87–91.
77. Sadowska K. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide / Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Martinez Triguero J., Rey F. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2013. – V. 168 – P.195–205.

78. Holm M.S. “One-pot” Ion-exchange and mesopore formation during desilication / Holm M.S., Hansen M.K., Christensen C.H. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2009. – V. 2009 – № 9 – P.1194–1198.
79. Lima S. Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material / Lima S., Antunes M.M., Fernandes A., Pillinger M., Ribeiro M.F., Valente A. a. // *Applied Catalysis A: General* – 2010. – V. 388 – № 1–2 – P.141–148.
80. Wenyih Frank Lai, Stephen J. McCarthy R.E.K. *Synthesis and Use of M41S Family Molecular Sieves* / Wenyih Frank Lai, Stephen J. McCarthy R.E.K. – 2014.
81. Richard Kloetstra K. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization / Richard Kloetstra K., C. Jansen J. // *Chemical Communications* – 1997. – № 23 – P.2281–2282.
82. Do T.-O. Zeolite nanoclusters coated onto the mesopore walls of SBA-15. / Do T.-O., Nossou A., Springuel-Huet M.-A., Schneider C., Bretherton J.L., Fyfe C. a, Kaliaguine S. // *Journal of the American Chemical Society* – 2004. – V. 126 – № 44 – P.14324–5.
83. Habib S. Monitoring the crystallization process of a zeolite structure on SBA-15 mesopore walls / Habib S., Launay F. // *New Journal of Chemistry* – 2006. – P.1163–1170.
84. Rutkowska M. Catalytic decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over micro-mesoporous materials containing Beta zeolite nanoparticles / Rutkowska M., Chmielarz L., Macina D., Piwowarska Z., Dudek B., Adamski a., Witkowski S., Sojka Z., Obalová L., Oers C.J. Van, Cool P. // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2014. – V. 146 – P.112–122.
85. Kloetstra K.R. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite / Kloetstra K.R., Zandbergen H.W., Jansen J.C., Bekkum H. van // *Microporous Materials* – 1996. – V. 6 – № 5–6 – P.287–293.
86. Beck J.S. Molecular Or Supramolecular Templating: Defining The Role of Surfactant Chemistry In the Formation of M41S and Zeolitic Molecular Sieves / Beck J.S., Vartuli J.C., Kennedy G.J., Kresge C.T., Roth W.J., Schramm S.E. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 1995. – V. 98 – № C – P.15–16.
87. Karlsson A. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach / Karlsson A., Stöcker M., Schmidt R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1999. – V. 27 – № 2–3 – P.181–192.
88. Choi M. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived



- catalysts. / Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R. // *Nature* – 2009. – V. 461 – № 7261 – P.246–249.
89. Singh B.K. Synthesis of Single - Crystalline Mesoporous ZSM-5 with Three - Dimensional Pores via the Self - Assembly of a Designed Triply Branched Cationic Surfactant / Singh B.K., Xu D., Han L., Ding J., Wang Y., Che S.
90. Kim K. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences / Kim K., Ryoo R., Jang H.-D., Choi M. // *Journal of Catalysis* – 2012. – V. 288 – P.115–123.
91. Wang J. TUD-C: A tunable, hierarchically structured mesoporous zeolite composite / Wang J., Yue W., Zhou W., Coppens M.O. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2009. – V. 120 – № 1–2 – P.19–28.
92. Dong A. Mechanically Stable Zeolite Monoliths with Three-Dimensional Ordered Macropores by the Transformation of Mesoporous Silica Spheres / Dong A., Wang Y., Tang Y., Zhang Y., Ren N., Gao Z. // *Advanced Materials* – 2002. – V. 14 – № 20 – P.1506–1510.
93. Schmidt I. Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites / Schmidt I., Madsen C., Jacobsen C.J.H. // *Inorganic Chemistry* – 2000. – V. 39 – № 11 – P.2279–2283.
94. Yu Z. Preparation of ZSM-5/MCM-41 composite using naturally occurring diatomite / Yu Z., Zhang Y., Zhai S., Wang Y., Liu X., Meng C. // *Materials Research Innovations* – 2016. – V. 8917 – № May – P.1–5.
95. Huang L. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites / Huang L., Guo W., Deng P., Xue Z., Li Q. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2000. – V. 104 – № 13 – P.2817–2823.
96. Zhang H.R. Morphology-Controlled Synthesis of ZSM-5/MCM-41 Composite Zeolite / Zhang H.R., Liu H.Y., Jiang Y., Tao X., Chang X.H., Zhang W.S., Wang B., Liu J.H., Guo Y. // *Applied Mechanics and Materials* – 2014. – V. 599–601 – P.77–80.
97. Barakov R.Y. Effect of Dual Template Synthesis Conditions on Structural/Sorption Properties and Acidity of Microporous/Mesoporous ZSM-5/MCM-41 Aluminosilicates / Barakov R.Y., Shcherban N.D., Yaremov P.S., Solomakha V.M., Gryn S. V., Khaynakova O., Ilyin V.G. // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 2013. – V. 49 – № 4 – P.261–269.
98. Liu Y. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds / Liu Y., Zhang W., Pinnavaia T.J. // *Angewandte Chemie* – 2001. – V. 113 – № 7 – P.1295–1298.

99. Chao K.-J. Kinetic studies on the formation of zeolite ZSM-5 / Chao K.-J., Tasi T.C., Chen M.-S., Wang I. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1981. – V. 77 – № 3 – P.547.
100. Xia Y. On the synthesis and characterization of ZSM-5/MCM-48 aluminosilicate composite materials / Xia Y., Mokaya R. // *Journal of Materials Chemistry* – 2004. – V. 14 – P.863.
101. Graaff W.N.P. Van DerZeolites in Sustainable Chemistry / W. N. P. Van Der Graaff, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen – , 2016.– 347-372c.
102. Jo C. MFI zeolite nanosponges possessing uniform mesopores generated by bulk crystal seeding in the hierarchical surfactant-directed synthesis / Jo C., Cho K., Kim J., Mintova S. // *Chemical Communications* – 2014. – V. 50 – № 32 – P.4175.
103. Na K. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures / Na K., Jo C., Kim J., Cho K., Jung J., Seo Y., Messinger R.J., Chmelka B.F., Ryoo R. // *Science* – 2011. – V. 333 – № 6040 – P.328–332.
104. Seo Y. Microporous aluminophosphate nanosheets and their nanomorphic zeolite analogues tailored by hierarchical structure-directing amines / Seo Y., Lee S., Jo C., Ryoo R. // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – V. 135 – № 24 – P.8806–8809.
105. Kim W. External Surface Catalytic Sites of Surfactant-Tailored Nanomorphic Zeolites for Benzene Isopropylation to Cumene / Kim W., Kim J.-C., Kim J., Seo Y., Ryoo R. // *ACS Catalysis* – 2013. – V. 3 – № 2 – P.192–195.
106. Jo C. Mesopore expansion of surfactant-directed nanomorphic zeolites with trimethylbenzene / Jo C., Jung J., Ryoo R. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2014. – V. 194 – P.83–89.
107. Kore R. ZSM-5 Zeolite Nanosheets with Improved Catalytic Activity Synthesized Using a New Class of Structure-Directing Agents / Kore R., Srivastava R., Satpati B. // *Chemistry - A European Journal* – 2014. – V. 20 – № 36 – P.11511–11521.
108. Möller K. Chemistry. Pores within pores--how to craft ordered hierarchical zeolites. / Möller K., Bein T., Yilmaz B., Müller U., Martinez C., Corma A., Na K., Kresge C.T., Gu F.N., Wang L., Zhang Z., Yin C., Shan Z., Xiao F.-S., Egeblad K., Pérez-Ramírez J., Möller K., Roth W.J., Cejka J., Choi M. // *Science (New York, N.Y.)* – 2011. – V. 333 – № 6040 – P.297–8.
109. Vu X.H. Improved hydrothermal stability and acidic properties of ordered mesoporous

SBA-15 analogs assembled from nanosized ZSM-5 precursors / Vu X.H., Steinfeldt N., Armbruster U., Martin A. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2012. – V. 164 – P.120–126.

110. Zhao D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores / Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G. // *Science* – 1998. – V. 279 – № 5350 – P.548–52.

111. Hartmut Dipl Chem Dr Kacirek A.D.C.M. Verfahren zur herstellung von kristallinen zeolithischen alumosilicaten / Hartmut Dipl Chem Dr Kacirek A.D.C.M. – 1984.

112. H. Robson Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition / H. Robson – Amsterdam: Elsevier, 2001.– 198-199c.

113. Kasztelan S. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts / Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P. // *Applied Catalysis* – 1984. – V. 13 – № 1 – P.127–159.

114. Ding L. LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta / Ding L., Zheng Y., Yang H., Parviz R. // *Applied Catalysis A: General* – 2009. – V. 353 – № 1 – P.17–23.

115. Cui Q. Role of the Zeolite Crystallite Size on Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over NiW/Y-ASA Catalysts / Cui Q., Zhou Y., Wei Q., Tao X., Yu G., Wang Y., Yang J. // *Energy & Fuels* – 2012. – V. 26 – № 8 – P.4664–4670.

116. Ren J. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite / Ren J., Wang A., Li X., Chen Y., Liu H., Hu Y. // *Applied Catalysis A: General* – 2008. – V. 344 – № 1–2 – P.175–182.

117. Dillen A.J. Van Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes , 2003. – 257–264P.

118. Eijsbouts S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts / Eijsbouts S. // *Applied Catalysis A: General* – 1997. – V. 158 – № 1–2 – P.53–92.

119. Sardhar Basha S.J. Mesoporous H-AlMCM-41 supported NiO-MoO<sub>3</sub> catalysts for hydrodenitrogenation of o-toluidine. I. Effect of MoO<sub>3</sub> loading / Sardhar Basha S.J., Sasirekha N.R., Maheswari R., Shanthi K. // *Applied Catalysis A: General* – 2006. – V. 308 – P.91–98.