

УДК 544.478+665.658.62+665.637.55

АКТИВНОСТЬ ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ NiMoW И NiCoMo В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ТЯЖЕЛОГО АТМОСФЕРНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2020 г. М. Mashayekhi¹, S. Soltanali¹, S. R. S. Mohadecy¹, *, М. Rashidzadeh¹

¹Catalysis Technologies Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI),
Tehran, P.O. Box 14665-137 Iran

*E-mail: seifsr@ripi.ir

Поступила в редакцию 06.04.2019 г.

После доработки 19.06.2019 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Проведен синтез триметаллических катализаторов гидрообессеривания путем варьирования количества активных металлов и добавки металла-промотора. Изучено влияние добавок вольфрама, кобальта и молибдена к никелю. В ходе работы были синтезированы шесть образцов триметаллических катализаторов с различным составом; изучена активность триметаллических и биметаллических катализаторов. Физико-химические свойства синтезированных катализаторов определены с помощью методов ТПВ, картирования, ПЭ-СЭМ, БЭТ, ИСП и РФА. Активность в гидрообессеривании изучали с использованием сырья с содержанием серы 11500 ppm, процесс проводили при температуре 340°C, давлении 6.5 МПа и соотношении водород/углеводороды равном 250. Уменьшение отношения $\text{MoO}_3/(\text{WO}_3 + \text{MoO}_3)$ способствует увеличению эффективности триметаллических катализаторов NiMoW. Для триметаллических катализаторов NiCoMo не было замечено значительных изменений эффективности. Установлено, что максимальная степень обессеривания достигается при высоком отношении $\text{CoO}/(\text{NiO} + \text{CoO})$ и низком $\text{MoO}_3/(\text{WO}_3 + \text{MoO}_3)$.

Ключевые слова: триметаллический катализатор, гидрообессеривание, молибден, вольфрам, никель, кобальт

DOI: 10.31857/S0028242120040097

Традиционно в качестве катализаторов гидроочистки используют сульфиды CoMo и NiMo, нанесенные на оксид алюминия (Al_2O_3). Многие исследования были направлены на изучение природы активных центров, причин каталитической активности и влияния промоторов Co и Ni. Так, Н. Topsøe с соавт. [1] установили возможность формирования Co–Mo–S- или Ni–Mo–S-структур при введении промоторов, отвечающих за повышение каталитической активности. Они обнаружили, что Co и Ni (атомы-промоторы) сосредоточены на гранях MoS_2 -подобных структур так же, как и атом молибдена, с формированием Co–Mo–S (или Ni–Mo–S)-структур [2, 3]. F. Besenbacher с соавт. пришел к выводу о том, что атомы промоторов способствуют формированию вакансий для атомов серы и, вероятно, увеличивают скорость образования новых более активных центров [4]. Считается, что данные вакансии, сосредоточенные на гранях кристаллов Co(Ni)–Mo–S, отвечают за удаление серы путем связывания сероводорода этими центрами [5]. По силе взаимодействия с носителем выделяют два типа активных

центров: тип 1 характеризуется сильным взаимодействием, тип 2 – слабым взаимодействием и, как следствие, большей активностью [3].

Разработка и получение высокоактивных катализаторов с целью увеличения эффективности процесса гидрообессеривания имеет большое значение в нефтеперерабатывающей промышленности. В последнее время все более привлекательными становятся исследования трехкомпонентных Co(Ni)MoW-сульфидных катализаторов гидроочистки. Вид активных центров и их количество до сих пор остается не выясненным, несмотря на развитое представление о структуре триметаллических сульфидных катализаторов Co(Ni)–Mo–W [6–10]. R. Huirache-Acuna с коллегами [10] установили возможность использования Ni в качестве промотора в трехкомпонентных Ni(Co)–Mo–W-сульфидных катализаторах, причем показано, что никель является более эффективным промотором по сравнению с кобальтом. Сравнение биметаллических и триметаллических катализаторов было выполнено А.В. Mozhaev с коллегами. Каталитическая активность в процессах гидрообессеривания

добензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина уменьшается в следующем ряду: $\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo}_3\text{W}_9/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11]. Похожая зависимость наблюдается для $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, исследованных в работе M.S. Nikulshina с соавт. Активность катализатора в процессе гидрообессеривания увеличивается при введении Mo в биметаллический $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор [12]. Также M.S. Nikulshina с соавт. изучили влияние носителя на Mo-, W- или MoW-катализаторы гидроочистки ДБТ и нафталина. Они установили, что катализаторы, нанесенные на мезопористый силикагель, характеризуются большей активностью и селективностью, чем нанесенные на оксид алюминия. Однако в обоих случаях активность уменьшается в ряду: $\text{Mo} > \text{MoW} > \text{W}$ [13]. Недавние исследования показывают, что добавка таких веществ, как фосфор или цинк, к триметаллическим NiMoW -катализаторам приводит к увеличению активности в процессе гидрообессеривания [14–16].

Co–Ni–Mo-катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, показывают неоднозначные результаты: по одним данным они являются более активными, чем биметаллические, тогда как по другим – наоборот [17–24]. J. Laine, F. Severino и T. Nomma с соавт. [19, 21, 22] сообщили, что модификация CoMo/NiMo биметаллических катализаторов промотором не увеличивает активность катализатора при обессеривании, а в некоторых случаях даже снижает. С другой стороны, C. Saceres, A. Lopez Agudo и O.V. Klimov с коллегами считают, что триметаллические CoNiMo -катализаторы имеют большую производительность в процессе обессеривания, однако важно соотношение $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Ni})$ [17, 18, 23].

В настоящей работе исследовано влияние W в NiMoW -катализаторах и Co в CoNiMo -триметаллических катализаторах на показатели процесса гидрообессеривания. Кроме того, проведено сравнение активности триметаллических и биметаллических катализаторов. Для оценки химических и физических свойств синтезированных катализаторов были проведены следующие анализы: ТПВ, картирование, ПЭ-СЭМ, БЭТ, ИСП и РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Все реактивы, в том числе гептамолибдат аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}, 99.98\%]$, нитрата никеля(II) гексагидрат $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 98.5\%]$, метавольфрамат аммония гидрат $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}, 99.98\%]$, нитрата кобальта(II) гексагидрат $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 98.5\%]$, лимонная кислота $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, 99.5\%]$, борная кислота $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ и фосфорная кислота $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ были приобретены в химических компаниях Merck и Sigma Aldrich и использованы в неизменном

виде. Во всех экспериментах применялась деионизованная вода (ДВ).

Методика синтеза катализаторов. Все катализаторы (3M-SC1, 3M-SC2, 3M-SC3, 3M-SC4, 3M-SC5 и 3M-SC6) были приготовлены методом совместной пропитки сухого γ -оксида алюминия, полученного в Научно-исследовательском институте нефтяной промышленности (Research Institute of Petroleum Industry) (площадь поверхности $196 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0.61 \text{ см}^3/\text{г}$, диаметр пор 12.6 нм). Для получения катализатора, содержащего никель, молибден и вольфрам, использовали зеленый раствор, состоящий из гептамолибдата аммония, нитрата никеля(II), метавольфрамата аммония и лимонной кислоты, а для катализатора на основе никеля, кобальта и молибдена – стабильный красный раствор, приготовленный из гептамолибдата аммония, нитрата никеля(II), нитрата кобальта и лимонной кислоты соответственно. Биметаллические катализаторы (2M-SC1, 2M-SC2 и 2M-SC3) получены тем же методом. При приготовлении катализаторов носитель предварительно был пропитан требуемым количеством фосфорной и борной кислот для введения бора и фосфора. После пропитки кислотой катализаторы были высушены при 120°C , прокалены при 300°C в течение 3 ч и затем пропитаны раствором солей металлов. Все катализаторы были высушены при 120°C в течение 12 ч и прокалены при 550°C в течение 5 ч. В табл. 1 представлено содержание металлов, фосфора и бора в катализаторах. Процентное содержание бора и фосфора выбрано на основании работ, выполненных другими исследователями [24, 25].

Определение свойств катализаторов Синтезированные образцы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа (РФА), (Siemens, модель D5000), полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (ПЭ-СЭМ) и точечного картирования (TESCAN, серия MIRA3), оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП), (VISTA-PRO), температурно-программируемого восстановления (ТПВ) (Micromeritics TPR 2900), удельная поверхность определена по методу БЭТ (BELSORP-Mini II). Следует подчеркнуть, что измерения проводились на свежих катализаторах.

Содержание серы в сырье и продуктах было определено с помощью анализатора общей серы (Analytic Jena, multi EA 5000) с использованием стандарта ASTM D5453 (общее содержание серы менее 200 ppm) и стандарта ASTM D4294 (общее содержание серы более 200 ppm).

Изучение каталитической активности. Все катализаторы были сульфидированы и затем испытаны на опытной установке гидроочистки газойля, лицензированной Научно-исследовательским ин-

Таблица 1. Процентное содержание металлов, Р и В в катализаторах

Катализатор	MoO ₃	WO ₃	NiO	CoO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃
3M-SC1	10.75	10.75	4.5	0	1.5	1.5
3M-SC2	5.375	16.125	4.5	0	1.5	1.5
3M-SC3	16.125	5.375	4.5	0	1.5	1.5
2M-SC1	0	21.5	4.5	0	1.5	1.5
2M-SC2	21.5	0	4.5	0	1.5	1.5
2M-SC3	21.5	0	0	4.5	1.5	1.5
3M-SC4	21.5	0	2.25	2.25	1.5	1.5
3M-SC5	21.5	0	1.125	3.375	1.5	1.5
3M-SC6	21.5	0	3.375	1.125	1.5	1.5

ститутом нефтяной промышленности (RIPI). Данная установка может выдержать температуру и давление до 500°C и 10 МПа соответственно. Упрощенная схема процесса гидроочистки представлена на рис. 1.

Стоит заметить, что температура по длине реактора контролируется с помощью пяти термопар (TIC 1-5). Сырье подается из питающей емкости (Т-1) с помощью поршневого насоса в верхнюю часть реактора. Водород вводится также в верхнюю часть реактора из баллона, скорость подачи контролируется с помощью регулятора массового расхода (MFC-2).

Установка состоит из реактора (R-1), выполненного из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 2.2 см и длиной 51 см, в котором поддерживается изотермический режим с помощью пятизонной электрической печи (Н-1). На входе в реактор сырье смешивается с водородом и затем нагревается до температуры процесса в зоне предварительного нагрева. Реакции гидроочистки проводятся в следующих условиях: температура 320–380°C, давление 6.0–8.0 МПа и соотношение водород/углеводороды 150–350.

На выходе из установки реакционная масса охлаждается в водяном холодильнике (Е-1). Па-

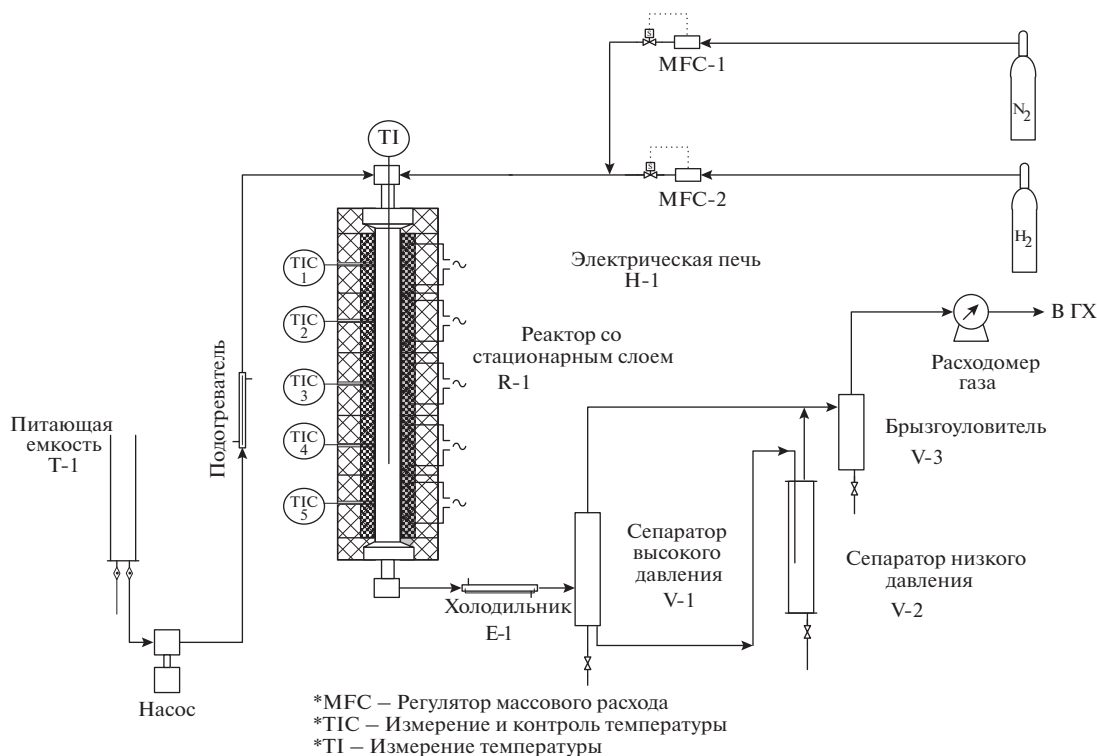


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки гидроочистки.

Таблица 2. Характеристики сырья, используемого для изучения каталитической активности на пилотной установке

Характеристика	Единицы измерения	Значение
Плотность	кг/м ³	835
Содержание S	ppm	11500
Содержание N	ppm	250
Дистилляция по методу ASTM D86		
Объем, %	Температура, °C	
$T_{н. кип}$	187	
5	233	
10	247	
30	269	
50	283	
70	295	
90	312	
95	321	
$T_{к. кип}$	350	

ровая и жидкая фазы разделяются в сепараторе высокого давления (V-1). После уменьшения давления жидкая фаза поступает в сепаратор низкого давления (V-2), находящийся под атмосферным давлением. Жидкий продукт по мере накопления сливается в отдельную емкость. Состав выходящего жидкого и газового потоков определяется методом газовой хроматографии.

Сырье, состоящее из тяжелого дизеля (31 мас. %) и легкого дизеля (69 мас. %), после увеличения давления до 6.5 МПа с помощью насоса подается в реактор. Характеристики сырья приведены в табл. 2.

Перед испытанием активности необходимо провести сульфидирование раствором диметилдисульфида (20 г/л) в прямогонном дизельном топливе. Условия сульфидирования и его этапы приведены на рис. 2.

Гидроочистка и испытание активности были проведены после процесса сульфидирования. Условия испытания приведены в табл. 3.

Для определения эффективности действия катализаторов (степени обессеривания) используется следующее уравнение:

$$x = \left(1 - \frac{C_{S_f}}{C_{S_i}} \right) \times 100 ,$$

где x – степень обессеривания, C_{S_i} и C_{S_f} – соответственно общее содержание серы в сырье и в продукте (ppm).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение свойств катализаторов. Рентгенограммы образцов триметаллических катализаторов приведены на рис. 3. Все пики, характерные для эталонного γ -оксида алюминия, наблюдаются в дифракционной картине синтезированных катализаторов. Поскольку при получении образца 3М-SC2 использовано меньшее количество молибдена, соответствующий пик практически не виден в спектре РФА. Как уже говорилось ранее,

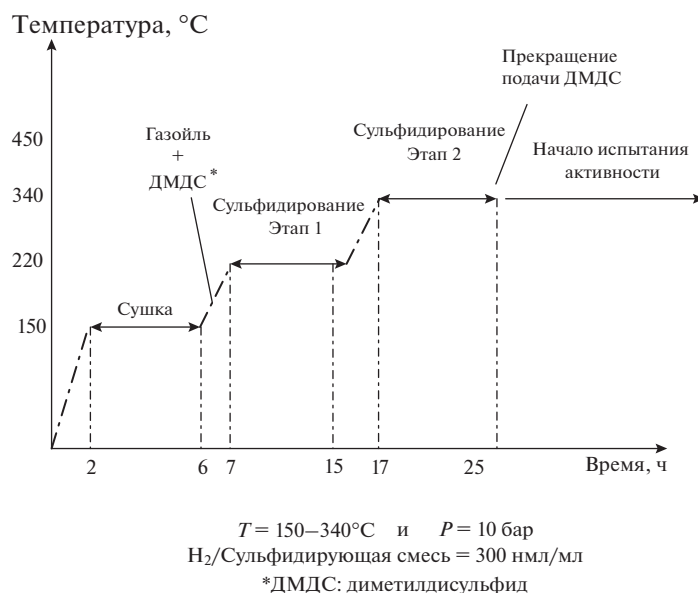


Рис. 2. Условия и этапы сульфидирования.

пики, относящиеся к кристаллическим структурам металлов очень малых размеров и неподходящего распределения, могут не наблюдаться в рентгеновских спектрах, но такие структуры могут быть обнаружены методом атомно-абсорбционной спектроскопии и методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА). Следует отметить, что пики, соответствующие некоторым видам металлов, таким как NiO, не могут быть обнаружены в рентгеновских спектрах из-за перекрытия с пиками, относящимся к носителю.

Способность к восстановлению оксидов металлов – один из наиболее важных факторов, определяющих каталитическую активность. Число пиков определяет количество каталитически активных центров, а температура появления пика соответствует активации этих центров. Чем ниже температура пика, тем выше каталитическая активность. Количество поглощенного водорода также может являться критерием, характеризующим каталитическую активность [26–29].

На рис. 4 видно, что в образцах 3М-SC1 и 3М-SC6 основной пик приходится на температуры 460 и 490°C соответственно, тогда как пики поглощения водорода остальных образцов лежат в интервале температур 500–530°C. Данный пик появляется вследствие взаимодействия водорода с металлсодержащими частицами и восстановления NiO и MoO₃. меньшая температура восстановления соответствует активной металлической части, слабо связанной с носителем, и, как следствие, обладающей более высокой каталитической активностью. Поэтому стоит ожидать, что образец 3М-SC1 будет обладать оптимальной каталитической активностью. Соответствующее содержание никелевого промотора приводит к ослаблению взаимодействия молибдена с носителем и таким образом увеличивает каталитическую активность. Кроме того, наличие никеля в образце вызывает перетекание водорода с никеля на молибден, что увеличивает скорость восстановления MoO₃ [30, 31]. С другой стороны, сила взаимодействия вольфрама с поверхностью носителя сильнее, чем в случае молибдена. Это приводит к восстановлению только части катализатора (образцы 3М-SC1 и 3М-SC2). Несмотря на сильное взаимодействие вольфрама с носителем, сульфидирование молибдена, которое протекает значительно проще, приводит к увеличению скорости сульфидирования вольфрама. Эффект промотирования реакции сульфидирования вольфрама является одной из основных причин высокой активности вольфрамсодержащих катализаторов. Чем больше соотношение W/NiMo, тем выше каталитическая активность. Именно поэтому ожидается, что образцы 3М-SC1 и 3М-SC2 будут обладать наивысшей каталитической активностью по сравнению с другими катализаторами.

Таблица 3. Условия процесса в опытной установке

Параметр	Значение
Температура, °C	340
Давление, МПа	6.5
Объемная скорость, ч ⁻¹	0.8
H ₂ /УВ, нл/л	250

В табл. 4 приведены свойства поверхности, объем и диаметр пор триметаллических и биметаллических катализаторов. Поскольку массовая доля металлов в катализаторах приблизительно равна 26% (также как содержание металлов в биметаллических катализаторах), площадь поверхности и объем пор всех синтезированных катализаторов оказались меньше по сравнению с исходным носителем. Наименьшее снижение площади поверхности наблюдалось при меньшей нагрузке металла на носитель (71.8%). Площадь поверхности, объем и размер пор для всех шести образцов различаются в очень узком диапазоне, так что этими различиями можно пренебречь.

Таким образом, ни один катализатор не может быть выделен на основании данных, приведенных в табл. 4. Поэтому каталитические свойства будут обоснованы с помощью других параметров, таких как температура восстановления. На рис. 5 можно видеть форму и строение катализаторов 3М-SC2 и 3М-SC5. Морфология частиц и их размер одинаковы для обоих катализаторов, что говорит об отсутствии различий между Mo-W-Ni/γ-Al₂O₃ и Mo-Ni-Co/γ-Al₂O₃ катализаторами.

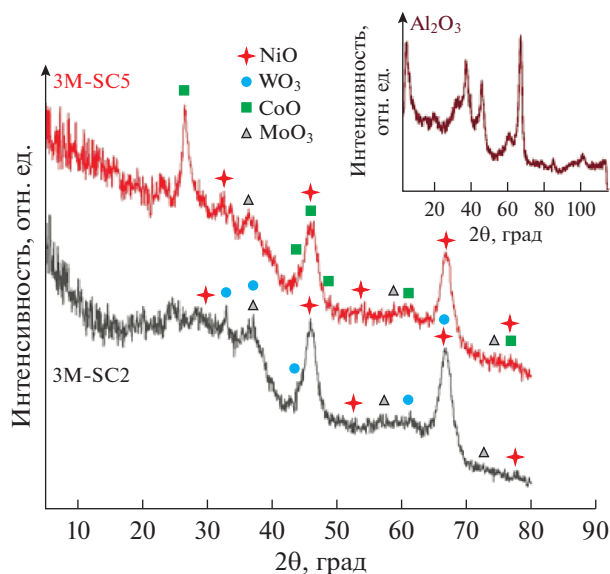


Рис. 3. Спектры рентгено-фазового анализа синтезированных образцов: 3М-SC2 (Ni-Mo-W/γ-Al₂O₃); 3М-SC5 (Ni-Co-Mo/γ-Al₂O₃).

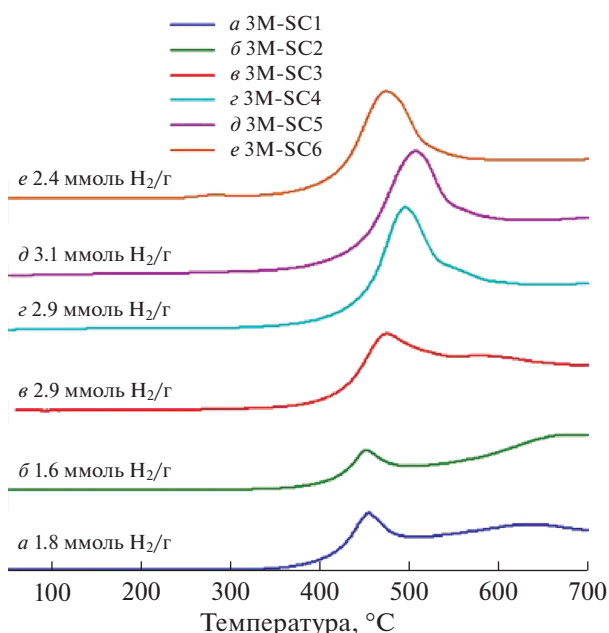


Рис. 4. Кривые ТПВ синтезированных катализаторов (от 3M-SC1 до 3M-SC6).

Элементное картирование различных катализаторов изображено на рис. 6, где хорошо видно однородное и равномерное распределение металлов. Учитывая различия в составе катализаторов, можно сказать, что распределение элементов по поверхности совершенно одинаково. Стоит заметить, что ввиду разности концентраций некоторых элементов их распределение может показаться различным. Например, содержание никеля в образцах 3M-SC2 и 3M-SC5 различно.

Оценка эффективности катализаторов. В серии экспериментов было приготовлено шесть триметаллических катализаторов объемом 17 мл и три биметаллических. Определено содержание серы в продукте после реактора. Табл. 5, рис. 7 и 8 демонстрируют характеристики триметаллических катализаторов в сравнении с биметаллическими в процессе гидрообессеривания.

Согласно рис. 7, образец 3M-SC2 проявляет наивысшую активность среди NiMoW триметал-

Таблица 4. Характеристики синтезированных катализаторов (3M-SC1–3M-SC6 и 2M-SC1–2M-SC3)

Катализатор	Рассчитанное значение				Измеренное с помощью ИСП				$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	Диаметр пор, нм
	MoO ₃	WO ₃	NiO	CoO	MoO ₃	WO ₃	NiO	CoO			
Носитель	–	–	–	–	–	–	–	–	196	0.61	12.60
3M-SC1	10.75	10.75	4.5	0	8.50	5.40	4.80	0	157	0.42	10.80
3M-SC2	5.375	16.125	4.5	0	3.80	9.96	4.90	0	161	0.42	10.40
3M-SC3	16.125	5.375	4.5	0	17.00	3.15	5.00	0	149	0.40	10.80
2M-SC1	0	21.50	4.5	0	0	19.30	4.80	0	152	0.41	10.80
2M-SC2	21.50	0	4.5	0	22.90	0	4.40	0	157	0.41	10.50
2M-SC3	21.50	0	0	4.5	22.40	0	0	4.7	154	0.42	10.9
3M-SC4	21.50	0	2.25	2.25	19.00	0	3.00	2.1	160	0.44	11.10
3M-SC5	21.50	0	1.125	3.375	22.00	0	1.90	3.2	147	0.41	11.20
3M-SC6	21.50	0	3.375	1.125	21.60	0	4.00	1.2	151	0.42	11.10

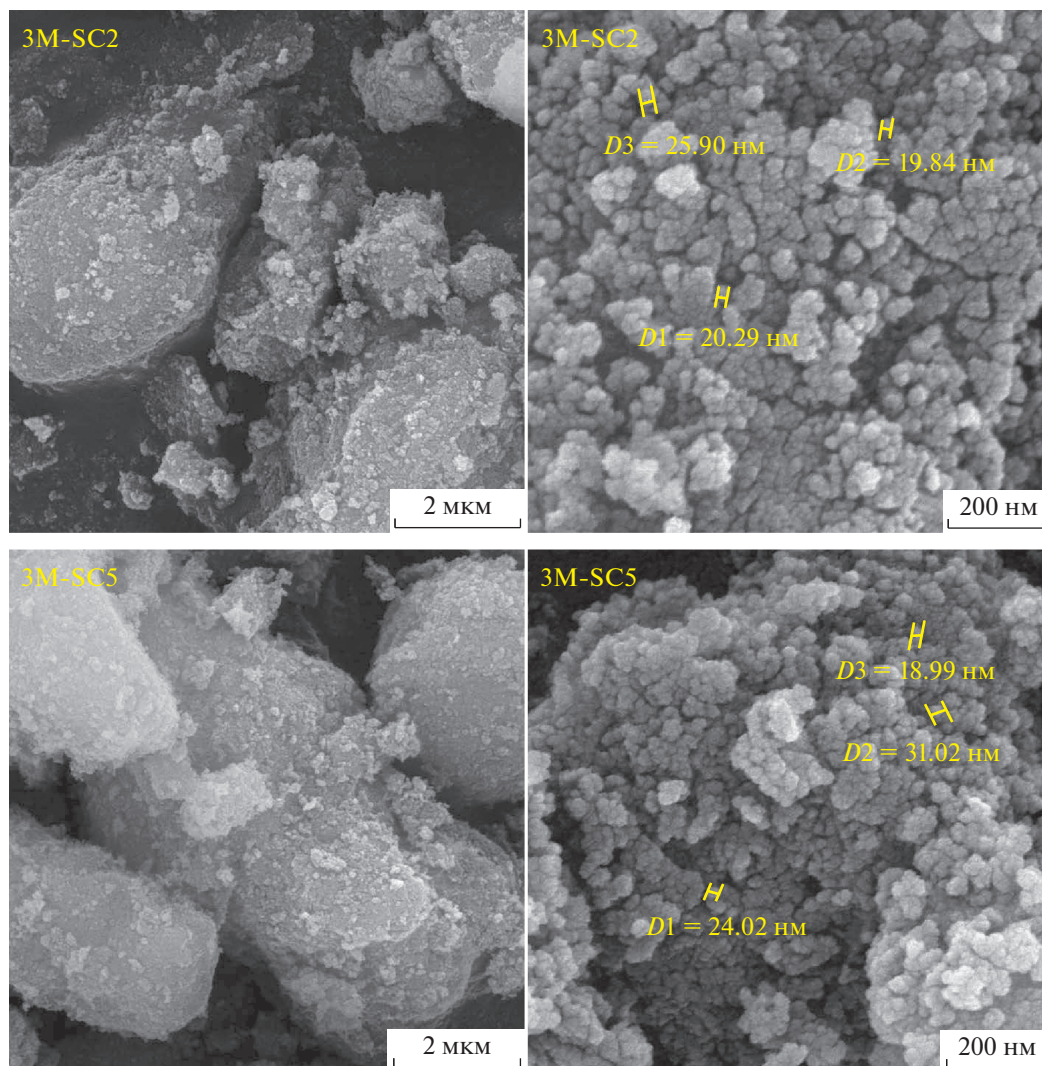


Рис. 5. ПЭ-СЭМ-изображения катализаторов (3M-SC1 и 3M-SC5).

лических катализаторов, что говорит о положительном влиянии вольфрама на каталитические свойства, поскольку именно этот катализатор содержит наибольшее количество вольфрама по сравнению с другими. Таким образом, уменьшение отношения $Mo/(Mo + W)$ в триметаллических катализаторах увеличивает их эффективность в процессе обессеривания [29]. Однако, как можно увидеть на рис. 7, степень обессеривания при катализе триметаллическими NiMoW-системами меньше, чем при использовании биметаллических NiMo-катализаторов. В то же время, это утверждение не относится к NiW-биметаллическому катализатору. Только при минимальном отношении W/Mo степень обессеривания для триметаллических NiMoW-систем ниже, чем степень обессеривания для NiW-биметаллических систем, во всех остальных случаях триметаллические ката-

лизаторы являются более эффективными в процессе гидрообессеривания [11, 14, 15].

На основании рис. 8 можно сказать, что образец 3M-SC5 является наиболее эффективным в процессе среди CoNiMo катализаторов, однако различия между этими тремя катализаторами малы. Таким образом, следует отметить, что изменения количества промоторов не оказывают никакого влияния на активность. Однако введение нового промотора значительно снижает активность катализатора в процессе. Другие исследования подтверждают эти результаты [17, 19, 21, 22].

На рис. 9 можно видеть влияние соотношений $MoO_3/(WO_3 + MoO_3)$ и $CoO/(NiO + CoO)$ на эффективность процесса гидрообессеривания. Согласно рис. 9а увеличение $MoO_3/(WO_3 + MoO_3)$ приводит к росту содержания серы в продукте. Представленные на рис. 9б данные говорят о незначительном влиянии отношения $CoO/(NiO + CoO)$

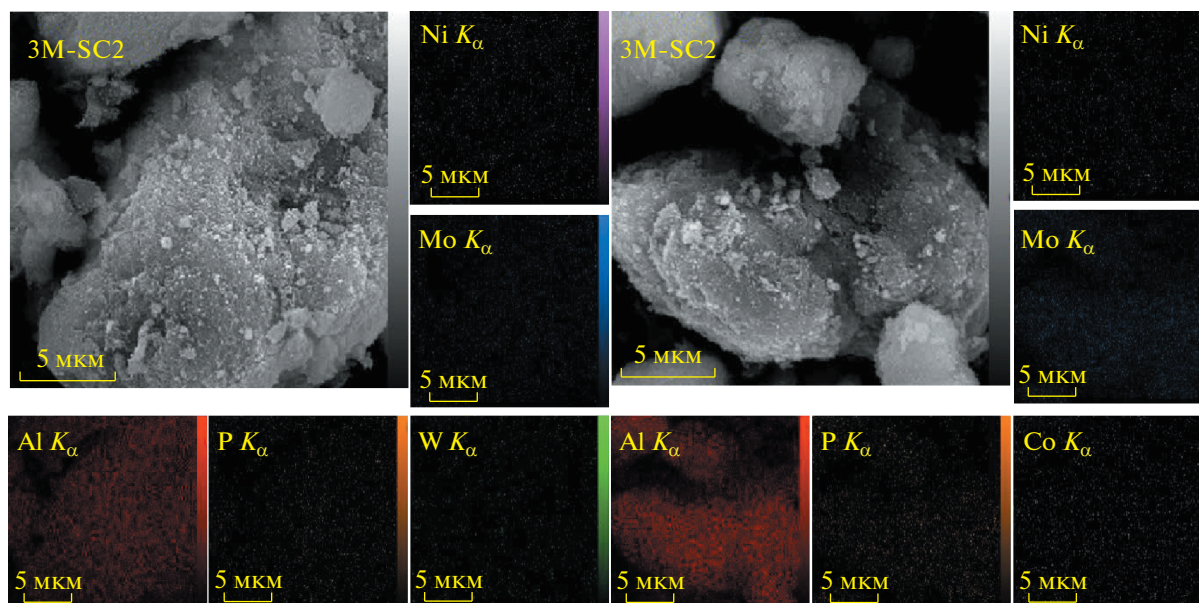


Рис. 6. Элементное картирование катализаторов (3M-SC1 и 2M-SC5).

на содержание серы в продукте и активность катализатора в процессе гидрообессеривания.

Таким образом, в данной работе при синтезе триметаллических катализаторов процесса гидрообессеривания изменялось содержание каждого активного металла, а также вводился дополнительный металл. Была изучена роль добавок вольфрама к молибдену и кобальта к никелю. В результате были получены шесть образцов триметаллических катализаторов с разными соотноше-

Таблица 5. Эффективность синтезированных катализаторов в процессе гидрообессеривания (температура 340°C, давление 6.5 МПа, объемная скорость 0.8 ч⁻¹ и H₂/УВ 250 нл/л)

Катализатор	Сера в продукте, ppm	Степень обессеривания
3M-SC-1	30	99.74
3M-SC-2	26	99.77
3M-SC-3	57	99.50
2M-SC-1	84	99.27
2M-SC-2	20	99.83
2M-SC-3	36	99.69
3M-SC-4	40	99.65
3M-SC-5	36	99.69
3M-SC-6	40	99.65

ниями металлов. Физико-химический анализ катализаторов показал, что активные фазы присутствуют во всех образцах. Для оценки активности катализаторов в процессе гидрообессеривания было использовано сырье, состоящее из тяжелого (31 мас. %) и легкого (69 мас. %) дизельного топлива и содержащее 11500 ppm серы. Исследование катализаторов, полученных методом совместной пропитки, выявило негативное влияние соотношения MoO₃/(WO₃ + MoO₃) на эффективность процесса. Снижение этого соотношения приводит к наибольшей производительности триметаллических катализаторов NiMoW и, как следствие, к снижению содержания серы в продукте до 26 ppm при минимальном значении отношения MoO₃/(WO₃ + MoO₃). Для триметаллических катализаторов NiCoMo значительных изменений активности замечено не было (содержание серы в продукте: 36–40 ppm). Однако максимальная степень обессеривания наблюдается при высоких значениях соотношения CoO/(NiO + CoO). Конечно, стоит заметить, что уменьшение соотношения MoO₃/(WO₃ + MoO₃) и увеличение CoO/(NiO + CoO) должно происходить до тех пор, пока наблюдается максимальное значение конверсии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Maryam Mashayekhi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0511-7411>

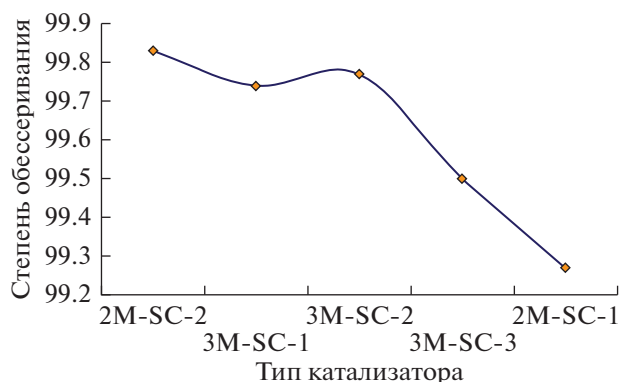


Рис. 7. Эффективность NiMo-, NiMoW- и NiW-катализаторов в процессе гидрообессеривания (температура 340°C, давление 6.5 МПа, объемная скорость 0.8 ч⁻¹ и H₂/УВ 250 нл/л).

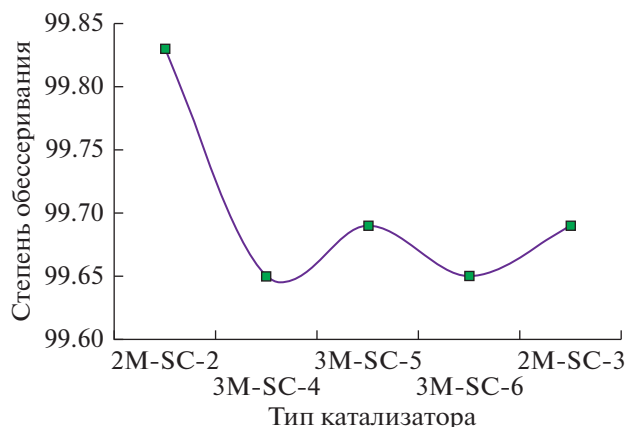


Рис. 8. Эффективность NiMo, CoNiMo- и CoMo-катализаторов в процессе гидрообессеривания (температура 340°C, давление 6.5 МПа, объемная скорость 0.8 ч⁻¹ и H₂/УВ 250 нл/л).

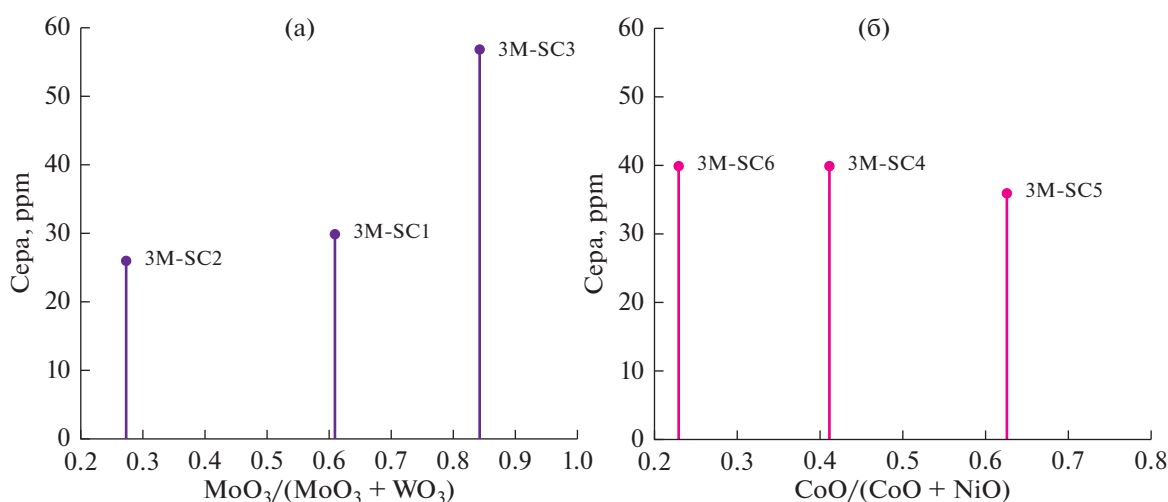


Рис. 9. Влияние (а) MoO₃/(WO₃ + MoO₃) и (б) CoO/(NiO + CoO) на содержание серы в продукте.

Saeed Soltanal, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1228-4824>

Seyed Reza Seif Mohadecy, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9181-4274>

Mehdi Rashidzadeh, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4649-1066>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* Hydrotreating catalysis. Science and Technology. Berlin: New York, Springer, 1996.
2. *Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S.* // J. Catal. 1981. V. 68. P. 433.
3. *Topsøe H.* // Appl. Catal. A. 2007. V. 322. P. 3.
4. *Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H.* // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 86.
5. *Topsøe H., Hinnemann B., Nørskov J.K., Lauritsen J.V., Besenbacher F., Hansen P.L., Hytoft G., Egeberg R.G., Knudsen K.G.* // Catal. Today. 2005. V. 107. P. 12.
6. *Olivas A., Galvan D.H., Alonso G., Fuentes S.* // Appl. Catal. A. 2009. V. 352. P. 10.
7. *Huirache-Acuna R., Pawelec B., Rivera-Munoz E., Nava R., Espino J., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. B. 2009. V. 92. P. 168.
8. *Huirache-Acuna R., Sanchez-Bautista M.G., Lemus-Ruiz J., Ornelas C., Paraguay-Delgado F., Rivera-Munoz E.M.* // Revista Mexicana de Ingenieria Quimica. 2010. V. 9. P. 209.
9. *Huirache-Acuna R., Pawelec B., Loricera C.V., Rivera-Munoz E.M., Nava R., Torres B., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 473.

10. *Guzman M.A., Huirache-Acuna R., Loricera C.V., Hernandez J.R., Diaz de Leon J.N., de los Reyes J.A., Pawelec B.* // *Fuel*. 2013. V. 103. P. 321.
11. *Mozhaev A.V., Nikul'shina M.S., Lancelot C., Blanchard P., Lamonier C., Nikul'shin P.A.* // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 1198.
12. *Nikulshina M.S., Mozhaev A.V., Minaev M., Fournier P.P., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikulshin P.A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. P. 1122.
13. *Nikulshina M.S., Mozhaev A.V., Sheldasiov A.A., Niculshin P.A.* // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. P. 1058.
14. *Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.* // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. P. 644.
15. *Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Eremina Yu.V., Timoshkina V.V., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1363.
16. *Tomina N.N., Antonov S.A., Maksimov N.M., Samsonov M.V., Pimerzin A.A.* // *Pet. Chem.* 2015. V. 55. P. 578.
17. *Caceres C., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A., Severino F., Laine L.* // *J. Catal.* 1986. V. 97. P. 219.
18. *Lopez Agudo A., Fierro J.L.G., Caceres C., Laine J., Severino F.* // *Appl. Catal.* 1987. V. 30. P. 185.
19. *Laine J., Brito J.L., Severino F.* // *J. Catal.* 1991. V. 131. P. 385.
20. *Benyamna A., Bennouna C., Leglise J., van Gestel J., Duyme M., Duchet J.-C., Dutartre R., Moreau C.* // *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. (Prepr.)* 1998. V. 43. P. 39.
21. *Severino F., Laine J., Lopez-Agudo A.* // *J. Catal.* 2000. V. 189. P. 244.
22. *Homma T., Echard M., Leglise J.* // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 238.
23. *Klimov O.V., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Dik P.P., Leonova K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S.* // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. P. 38.
24. *Rayo P., Ramirez J., Torres-Mancera P., Marroquin G., Maity S.K., Ancheya J.* // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 34.
25. *Rashidi F., Sasaki T., Rashidi A.M., Nemat Kharat A., Jafari Jozani Kh.* // *J. Catal.* 2013. V. 299. P. 321.
26. *Khani Y., Bahadoran F., Safari N., Soltanali S., Taheri S.A.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 11824.
27. *Khani Y., Bahadoran F., Soltanali S., Ahari J.S.* // *Res. Chem. Intermed.* 2018. V. 44. P. 925.
28. *Hajjar Z., Kazemeini M., Rashidi A.M., Soltanali S.* // *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2018. V. 26. P. 557.
29. *Hajjar Z., Kazemeini M., Rashidi A.M., Soltanali S.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 566.
30. *Hajjar Z., Kazemeini M., Rashidi A.M., Soltanali S., Bahadoran F.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 123. P. 144.
31. *Shafi R., Hutchings G.J.* // *Catal. Today*. 2000. V. 59. P. 423.
32. *Kagami N.* PhD Thesis, Delft University of Technology. 2006.