

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Куликов Леонид Андреевич

**Разработка катализаторов гидропроцессов на основе
мезопористых ароматических каркасов**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный
руководитель** – **Караханов Эдуард Аветисович**
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты** – **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор
*ФГБУН Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
заведующий лабораторией разработки и
исследования полифункциональных катализаторов (№14)*

Флид Виталий Рафаилович
доктор химических наук, профессор
*ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический
университет», Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, заведующий
кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина*

Гируц Максим Владимирович
доктор химических наук, доцент
*ФГАОУ ВО «Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина», декан факультета
научно-педагогических кадров и кадров высшей
квалификации*

Защита состоится «15» ноября 2019 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного
совета МГУ.02.06 Московского государственного университета имени
М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,
стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: 7422990@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки
МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС
«ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/235662346/>

Автореферат разослан «10» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Один из способов интенсификации и повышения экономической эффективности химического производства – создание и применение новых каталитических систем на основе функциональных материалов. Свойства последних определяют характеристики катализаторов, что даёт возможность регулировать их активность и стабильность, управлять их селективностью, изменять механизм протекания каталитического процесса на молекулярном уровне. При этом важная задача, стоящая перед исследователями – научиться точно контролировать свойства получаемого функционального материала в процессе синтеза, задавать материалу необходимую структуру поверхности и состав.

За последние 30 лет был достигнут большой прогресс в разработке методов получения различных материалов с заданными свойствами. Предложены способы влияния на текстурные характеристики материалов (пористость, удельная поверхность), размер и форму их частиц, химический состав поверхности. Кроме того, были разработаны методы введения в структуру носителя функциональных групп, способных придавать давно известным материалам новые свойства.

Особый интерес представляет применение различных методов и стратегий для синтеза мезопористых материалов на основе углерода. Многие представители данного класса материалов обладают упорядоченной структурой, развитой поверхностью и высокой стабильностью, что делает их перспективными для получения новых каталитических систем. К ним относится и новый тип полимерных материалов – пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs), состоящие из связанных в упорядоченную структуру ковалентными С-С связями остатками ароматических молекул. Помимо вышеперечисленных для углеродных носителей свойств, данные материалы обладают способностью стабилизировать наночастицы металлов, а их ароматическая природа позволяет с помощью простых методов проводить модификацию поверхности функциональными группами. Ароматические каркасы могут быть получены с применением различных методов синтеза из широкого круга молекул-строительных блоков, в том числе изначально содержащих функциональные группы. Это позволяет регулировать состав, структуру и свойства получаемых материалов на стадии синтеза, благодаря чему возможно получать на основе пористых ароматических носителей каталитические системы с необходимым расположением и конфигурацией активных центров.

Цель настоящей работы – разработка и изучение свойств катализаторов гидропроцессов на основе пористых ароматических каркасов. Особое внимание уделяется установлению зависимостей между составом, структурой и свойствами носителей и получаемыми на их основе катализаторов. Для этого на основе пористых ароматических каркасов были получены катализаторы, содержащие в порах носителей наночастицы металлов, иммобилизованные

комплексы и соли металлов, а также каталитически активные функциональные группы. В рамках работы были поставлены **следующие задачи**:

- синтезировать пористые ароматические каркасы на основе тетрафенилметана с различными структурными характеристиками (пористость, поверхность) и провести их модификацию функциональными группами (-SO₃H; -NH₂);
- синтезировать на основе полученных материалов катализаторы, содержащие наночастицы металлов (рутений, платина, палладий), иммобилизованные комплексы и соли металлов (Mo(CO)₆, AlCl₃, [N(n-Bu)₄]₂[Ni(MeS₄)₂] Me = W, Mo), функциональных группы в составе носителей;
- при помощи комплекса физико-химических методов исследования провести изучение структуры и свойств синтезированных носителей и катализаторов на их основе и установить влияние строения ароматических каркасов на характеристики катализаторов;
- провести испытания полученных катализаторов в процессах получения ацеталей, гидрирования непредельных соединений, гидроконверсии ароматических углеводородов и изучить влияние условий каталитических испытаний на протекаемые процессы;
- провести сравнительную оценку активности катализаторов, синтезированных с применением ароматических носителей, с активностью катализаторов на основе других типов носителей (активированный уголь, цеолиты, алюмосиликаты, т.д.) в выбранных каталитических процессах;
- установить влияние структуры и свойств носителей на активность, селективность, стабильность и прочие характеристики полученных материалов в каталитических процессах.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются пористые ароматические каркасы с алмазоподобной структурой и катализаторы на их основе. Предмет исследования – физико-химические свойства и каталитическая активность в гидропроцессах изучаемых носителей и катализаторов.

Методология и методы исследования. Состав и структура полученных материалов были подтверждены методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии, и РФЭС-спектроскопии. Оценка активности полученных каталитических систем исследовали путём изучения состава продуктов реакций гидропревращения углеводородов с участием синтезированных катализаторов с применением методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Научная новизна. Впервые исследовано влияние структуры пористых ароматических каркасов и природы функциональных групп в порах материалов на физико-химические характеристики получаемых катализаторов и их активность в реакции гидрирования непредельных соединений.

Впервые показано, что пористые ароматические каркасы могут быть использованы для иммобилизации кислот Льюиса с образованием структур с переносом заряда.

Впервые показано, что пористые ароматические катализаторы могут быть использованы для иммобилизации карбонильных соединений металлов VI группы на примере гексакарбонила молибдена. Полученные катализаторы впервые были испытаны в высокотемпературных реакциях гидрирования ароматических соединений и проявили высокую активность в данном процессе.

Впервые с применением бромида диметилэтилэтаноламмония в качестве темплата для гидротермального синтеза был получен цеолит ZSM-12, синтезированный в рамках текущей работы для проведения сравнения активности катализаторов гидропроцессов на основе пористых ароматических носителей и прочих типов носителей. Синтезированные образцы цеолитов были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа, в числе которых низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, термопрограммируемая адсорбция-десорбция аммиака, ЯМР-спектроскопия твердого тела на ядрах ^{27}Al , рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ.

Впервые на основе мезопористых ароматических каркасов синтезированы и применены для гидроконверсии углеводородов дизельных фракций нефти в условиях сларри-процесса биметаллические сульфидные катализаторы на основе никеля-молибдена и никеля-вольфрама. Изучено влияние природы мезопористых ароматических каркасов на строение получаемых в порах носителя наночастиц сульфидных фаз. Установлены основные закономерности превращения углеводородов тяжелых нефтяных фракций в присутствии вышеуказанных катализаторов, определены диапазоны параметров, влияющих на скорость и селективность процессов и на качественные характеристики получаемых фракций.

Теоретическая и практическая значимость. Показана возможность создания на основе мезопористых ароматических каркасов катализаторов различной природы для широкого круга реакций, в том числе для процессов гидрооблагораживания нефтяных фракций. Полученные закономерности протекания каталитических превращений в присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов и установленные зависимости между характеристиками материалов-носителей и катализаторов на их основе могут найти применение при создании эффективных катализаторов для широкого спектра процессов.

Результаты работы могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованиями в области разработки и изучения физико-химических и каталитических характеристик гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Белгородском государственном национальном исследовательском университете, Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Самарском государственном техническом университете.

На защиту выносятся следующие положения

- характеристики пористой структуры ароматических носителей определяются строением выбранных для их синтеза молекул-мономеров;
- размер и равномерность распределения в порах ароматических каркасов наночастиц, солей и комплексов металлов зависят от силы взаимодействия источника металла с материалом носителя и от текстурных свойств последнего;
- синтезированные катализаторы на основе наночастиц рутения, палладия и платины проявляют высокую активность в гидрировании непредельных соединений, при этом активность и селективность катализаторов зависят от размера пор в носителе и наличия в нём функциональных групп;
- катализаторы на основе пористых ароматических каркасов проявляют большую активность по сравнению с катализаторами на основе традиционных носителей, в частности – на основе цеолита ZSM-12, впервые синтезированного с применением в качестве темплата бромид диметилэтилэтанолламмония;
- применение новых катализаторов гидроконверсии углеводородов дизельных фракций нефти в условиях сларри-процесса на основе иммобилизованных сульфидов никеля-молибдена и никеля-вольфрама, карбонила молибдена и хлорида алюминия позволяет достигать значительного снижения концентрации сероорганических и ароматических, в особенности полиароматических, углеводородов в сырье и смещения его фракционного состава в область лёгких углеводородов;

Личный вклад автора. Автор лично выполнял синтез мезопористых ароматических носителей и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты, обработку полученных результатов. 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 докладов к публикации, участвовал в научных конференциях.

Публикации. По материалам работы опубликовано 21 печатная работа, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и РИНЦ и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.13 – «Нефтехимия», и 13 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация результатов. Материалы диссертации были представлены на VII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" (2016), конференции «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (2016), 16-м международном симпозиуме ИЮПАК по макромолекулярным комплексам (16Th IUPAC International Symposium on Macromolecular complexes MMC-16, 2016), II Научно-технологическом симпозиуме «нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (II Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2016),

6th International IUPAC Conference On Green Chemistry (2016), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (2016), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017), 8-й Международном симпозиуме IUPAC «Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы» (8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» МАМ-17, 2017).

Степень достоверности результатов. Строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопией; твердотельной ЯМР-спектроскопией на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{27}Al ; низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота; просвечивающей электронной микроскопией; рентгеновской фотоэлектронной микроскопией; термогравиметрическим анализом с дифференциальной сканирующей калориметрией; атомно-эмиссионной спектроскопией; методом рентгенофазового анализа; растровой электронной микроскопией; термопрограммируемой адсорбции-десорбции аммиака; рентгено-спектральным флуоресцентным элементным анализом. Результаты каталитических экспериментов анализировали методами газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгенофлуоресцентного анализа.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 98 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 225 наименований.

Связь с государственными программами. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.4, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.610.21.0009 от 03.10.2017. Уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI61017X0009.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и значимость результатов исследования, указана их апробация.

В главе **литературный обзор** приведены сведения о истории развития методов синтеза мезопористых материалов с упорядоченной структурой, при этом особое внимание уделяется особенностям свойств различных типов материалов, после чего докладывается подробное описание методик синтеза пористых ароматических каркасов и их применение для создания катализаторов различных процессов.

Экспериментальная часть включает методы синтеза и модификации пористых ароматических каркасов, цеолитов типа ZSM-12 и катализаторов на их основе. Перечислены физико-

химические методы исследования характеристик синтезированных материалов, приведены методики проведения каталитических экспериментов и методы анализа продуктов реакции.

Обсуждение результатов состоит из двух основных разделов. Первый раздел посвящён синтезу и исследованию физико-химических свойств мезопористых ароматических носителей и цеолита ZSM-12, а также катализаторов на их основе. Приводится обсуждение особенностей влияния структуры носителей на характеристики катализаторов на основе иммобилизованных наночастиц, комплексов и солей металлов. Во втором разделе приведены результаты каталитических экспериментов с участием синтезированных катализаторов, особое внимание уделяется изучению зависимости активности и селективности катализаторов от строения и состава применяемых мезопористых ароматических каркасов.

1. Синтез и модификация мезопористых ароматических каркасов

Синтез пористых ароматических каркасов был осуществлён с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(4-бромфенил)метаном и п-фенилендиборной кислотой (материал PAF-20) или 4,4'-бифенилдиборной кислотой (материал PAF-30) (Рис. 1). Также структура носителя PAF-20 была модифицирована $-NH_2$ и $-SO_3H$ группами. Полученные материалы были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии твёрдого тела и ИК-спектроскопии, подтверждающих полноту протекания процесса кросс-сочетания; просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термогравиметрического анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией.

Согласно результатам термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха, оба материала PAF-20 и PAF-30 стабильны в широком интервале температур: разложение каркаса с выделением летучих компонентов начинается при температуре выше 400 °С. Стоит отметить, что разложение материала PAF-30 начинается раньше, что связано с меньшей прочностью структуры из-за большей длины ребра элементарной ячейки.

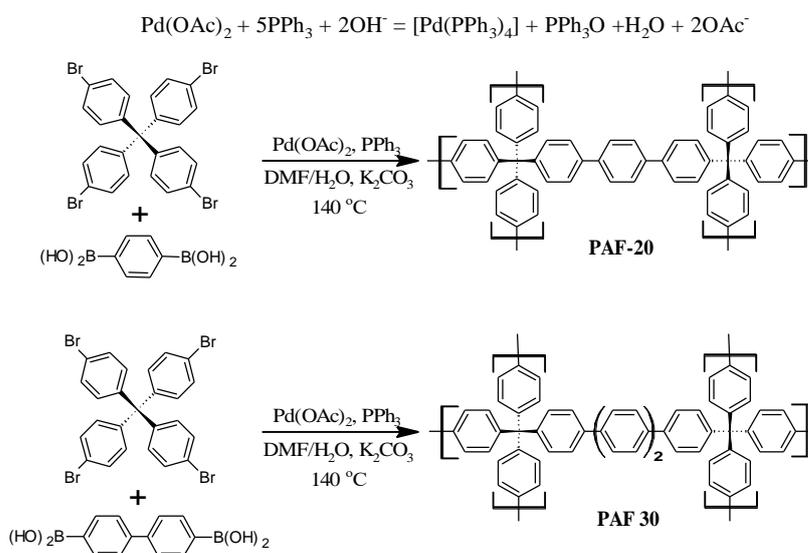


Рис. 1. Синтез пористых ароматических каркасов PAF-20, PAF-30

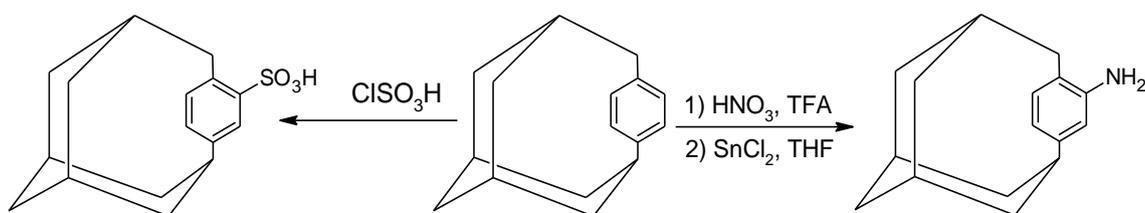


Рис. 2. Схема функционализации ароматических каркасов амино- и сульфогруппами

Материал PAF-20 был модифицирован амино- и сульфогруппами (Рис. 2). Наличие введённых в структуру функциональных групп подтверждали с помощью ИК-спектроскопии и CHNS-элементного анализа. Наличие в ИК-спектре материала PAF-20-NO₂ полос поглощения при 1527 и 1344 см⁻¹, характерных для нитро-групп, подтверждает протекание функционализации носителя. В ИК-спектре материала PAF-20-NH₂ данные полосы поглощения пропадают, но возникает новая полоса поглощения с максимумом при 1616 см⁻¹, характерная для амино-групп при ароматическом кольце, свидетельствуя о полноте протекания процесса восстановления. По данным элементного анализа, материал содержит 4.8 % масс. азота. ИК-спектр материала PAF-20-SO₃H содержит характерные для SO₃H-группы полосы поглощения в диапазоне 1100-1200 см⁻¹. По данным элементного анализа материал содержит 8.9% масс. серы, что составляет 2.78 ммоль/г сульфогрупп.

Характеристики пористости полученных материалов, изученные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, представлены в Таблица 1. Как ранее отмечалось, материал PAF-30, имеющий в ребре элементарной ячейки на одно бензольное кольцо больше, обладает порами большего размера и меньшей удельной площадью поверхности по сравнению с материалом PAF-20.

Таблица 1. Характеристики поверхности пористых ароматических каркасов

Материал	S _{вет.} , м ² /г	D _{пор} , Å (по модели ВЖН.)	V _{пор} , см ³ /г
PAF-20	480	40	0.36
PAF-30	380	50	0.28
PAF-20-NH ₂	376	79	0.30
PAF-20-SO ₃ H	48	63	0.04

2. Синтез катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов

На основе мезопористых ароматических каркасов были синтезированы катализаторы, содержащие наночастицы, комплексы и соли металлов. Инкапсуляцию наночастиц металлов внутрь пор пористых ароматических каркасов производили пропиткой материала носителя солью или комплексом соответствующего металла с последующим его восстановлением до металлической формы. В случае рутениевых катализаторов источником металла служил хлорид рутения (III) в присутствии циклооктадиена-1,5, палладиевых катализаторов – ацетат и хлорид палладия, платины – гексахлороплатиновая (IV) кислота.

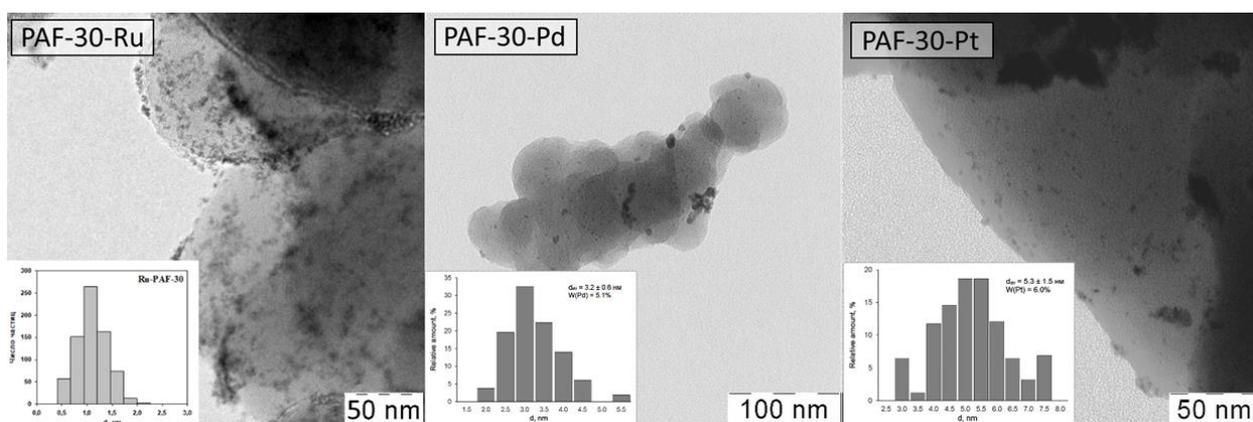


Рис. 3. Микрофотографии катализаторов PAF-30-Ru, PAF-30-Pd и PAF-30-Pt

По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер частиц коррелирует с средним диаметром пор в материале и составляет 0.9 нм в материале PAF-20-Ru, 1.3 нм – в PAF-30-Ru, 3.2 нм – в PAF-30-Pd и 5.3 нм – в PAF-30-Pt (рис. 3). Металл присутствует в носителе в виде наночастиц и в меньшей степени в виде агломератов. Также на примере рутениевых катализаторов наблюдается четкая корреляция между длиной ребер/объемом ячейки ароматического каркаса и средним размером инкапсулированных наночастиц рутения. Роль пористого ароматического каркаса таким образом заключается в фиксации размеров и ограничении дальнейшего роста наночастиц. При этом средний размер частиц зависит от размера инкапсулируемого иона и возможности взаимодействия металла с материалом носителя. Так, в случае платинового катализатора металл присутствует в виде объемного гидрофильного аниона $[PtCl_6]^{2-}$, из-за чего его равномерная диффузия по объему носителя затруднена, в то время как нанесение рутения проводилось в условиях, предполагающих взаимодействие с 1,5-циклооктадиеном и материалом PAF, что способствует равномерному распределению металла и образованию наночастиц небольшого размера.

Pd-катализаторы, полученные на основе материалов PAF-20-NH₂ и PAF-20-SO₃H, характеризуются более равномерным распределением частиц по объему носителя (Рис. 4). Предполагается, что палладий образует комплекс с амино-группами, что способствует равномерному распределению металла и большей дисперсности получаемых наночастиц. Таким образом, для более равномерного распределения ионов металлов по материалу носителя рекомендуется использовать модифицированные функциональными группами носители.

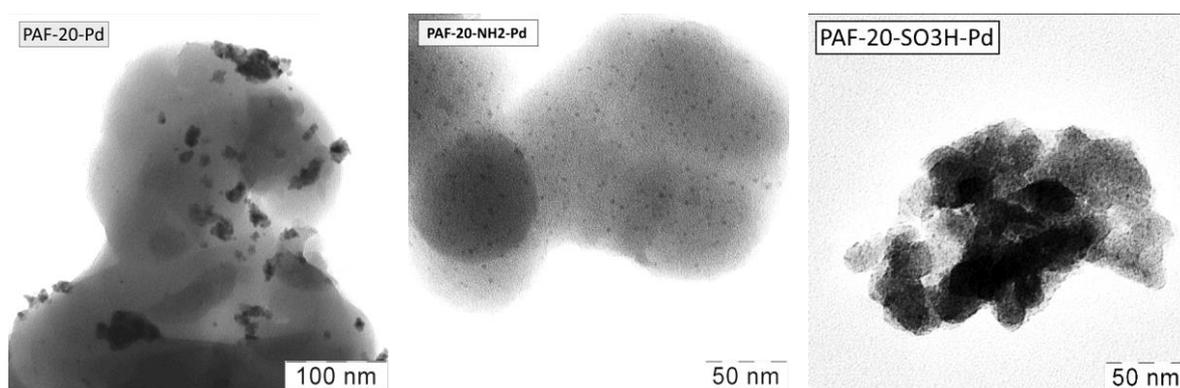


Рис. 4. Микрофотографии катализаторов PAF-20-Pd, PAF-20-NH₂-Pd, PAF-20-SO₃H-Pd

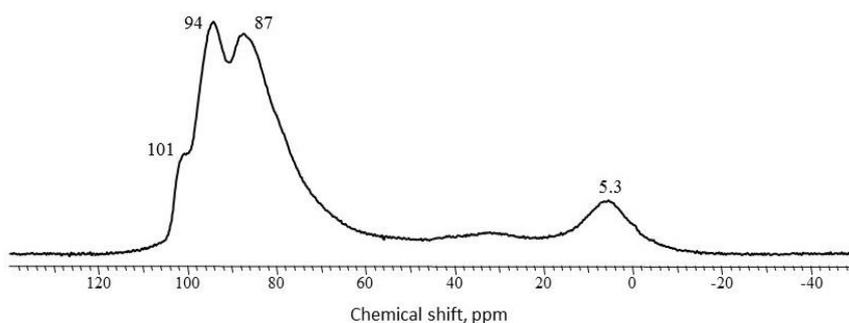


Рис. 5. ЯМР спектр на ядрах ^{27}Al материала PAF-20- AlCl_3

Синтез катализатора PAF-20- AlCl_3 проводили пропиткой материала PAF хлоридом алюминия из его раствора в толуоле и дальнейшем удалении растворителя при пониженном давлении. Способ получения

катализатора основан на возможности образования комплексов состава $\text{PhH}^{\sigma+}-(\text{AlCl}_3)^{\sigma-}$ между ароматическими соединениями и хлоридом алюминия за счёт координации последнего по ароматическому кольцу с образованием комплекса с переносом заряда. Взаимодействие было доказано с помощью метода ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al : спектре ЯМР присутствуют сигналы, характерные для анионных частиц состава $[\text{Al}_x\text{Cl}_{3x+1}]^-$, где алюминий имеет тетраэдрическое окружение, например, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{AlCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$. (Рис. 5)

Получение катализаторов PAF-20-Mo и PAF-30-Mo проводили пропиткой пористых ароматических каркасов карбонилем молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в его растворе в n-алканах. В случае метода А нанесение проводили в n-гептане в атмосфере аргона при давлении 3.4 атм и температуре 110 °С, в случае метода Б – в декане при температуре кипения и атмосферном давлении. Карбонил молибдена способен образовывать комплексы с ароматическими углеводородами, что может способствовать равномерному распределению молибдена по объему носителя. В основе получения катализаторов лежит процесс термоиндуцируемой диссоциации $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с генерированием активной частицы $\text{Mo}(\text{CO})_5$, способной к образованию структур с типичным строением $\text{Ar}-\text{Mo}(\text{CO})_3$. Однако в условиях ограниченного объема внутри пор носителя также возможно формирование кластерных структур типа $\text{Mo}_n(\text{CO})_m$ и, в конечном итоге, получение наночастиц металла.

ИК-спектры полученных катализаторов содержат полосы поглощения, характерные для карбонильных соединений молибдена (рис. 6). Наблюдается смещение максимума характеристической полосы поглощения связи $\text{Mo}-\text{CO}$ с 2002 cm^{-1} для “чистого” карбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ до 1944 cm^{-1} , что может свидетельствовать об изменении лигандного

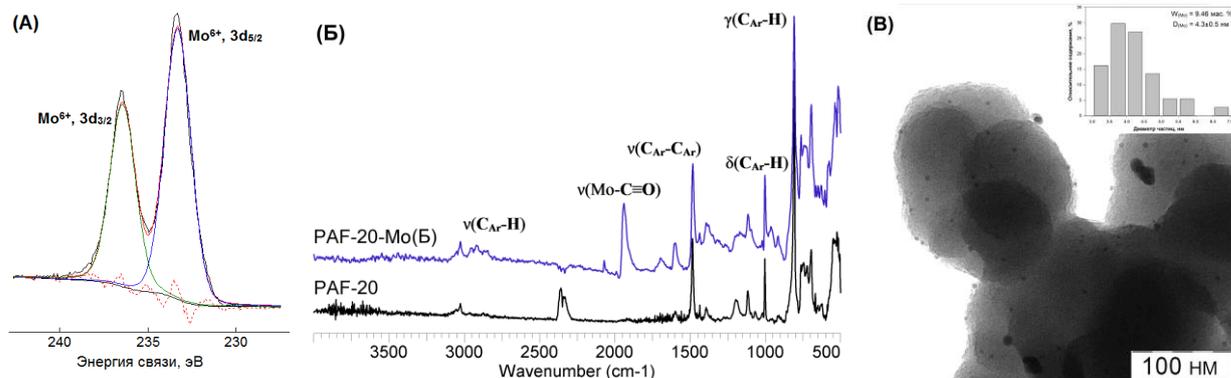


Рис. 6. Спектр РФЭС (А), ИК-спектр (Б) и микрофотография ПЭМ(В) катализатора PAF-20-Mo(Б)

окружения металла с более активного π -донора, молекулы монооксида углерода CO, на менее активный донор π -электронов, такой как ароматическое кольцо материала PAF.

На микрофотографии катализатора PAF-20-Mo(B) отчётливо видны наночастицы молибдена в порах носителя. Было установлено, что для материалов, синтезированных по методу А, характерно образование наночастиц со средними диаметрами 2.7 и 3.1 нм, тогда как частицы металла в катализаторе PAF-20-Mo(B) обладают средним размером 4.3 нм. Меньший размер наночастиц для материалов PAF-20-Mo(A) и PAF-30-Mo(B) может быть объяснен меньшей диссоциацией $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при повышенных давлениях. Также стоит отметить, что средний размер наночастиц молибдена для катализатора PAF-20-Mo(A) меньше, чем для катализатора PAF-30-Mo(A), что является следствием ограничения роста наночастиц материалом носителя, аналогично рутениевым катализаторам PAF-20-Ru и PAF-30-Ru.

Следующий тип катализаторов, рассматриваемых в данной работе – наночастицы сульфидов никеля-молибдена и никеля-вольфрама, получаемых разложением тиосолей состава $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MeS}_4)_2]$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). Используемый подход предполагает формирование наночастиц активной фазы непосредственно в ходе реакции гидрооблагораживания углеводородного сырья в порах материала носителя (Рис. 7).

Согласно микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 7), наночастицы сульфидных фаз обладают типичным для них слоистым строением. Каталитические превращения происходят на гранях данных слоёв, поэтому для каждого катализатора были статистически оценены среднее число слоёв в частице и длина грани в единичном слое. Среднее число слоёв и средняя длина слоя для катализатора PAF-20-NiMoS составили 4.9 и 25.5 нм соответственно, для катализатора PAF-20-NiWS – 4.4 и 15.2 нм соответственно.

Для оценки влияния гидрофобной ароматической природы PAF на активность катализаторов, в рамках текущей работы был синтезирован и представитель традиционных носителей – цеолит ZSM-12. Данный цеолит нашел широкое применение в промышленности в качестве основы катализаторов крекинга и изомеризации углеводородов. Синтез ZSM-12 проводили с применением различных темплатов: хлорида метилтриэтиламмония $[\text{MTEA}]\text{Cl}$ и впервые используемого для получения ZSM-12 бромид диметилэтилэтанолламмония $[\text{DME}(\text{EtOH})\text{A}]\text{Br}$. С применением современных методов физико-химического анализа была доказана структура получаемых цеолитов и исследованы особенности влияния строения темплата на свойства синтезируемых материалов.

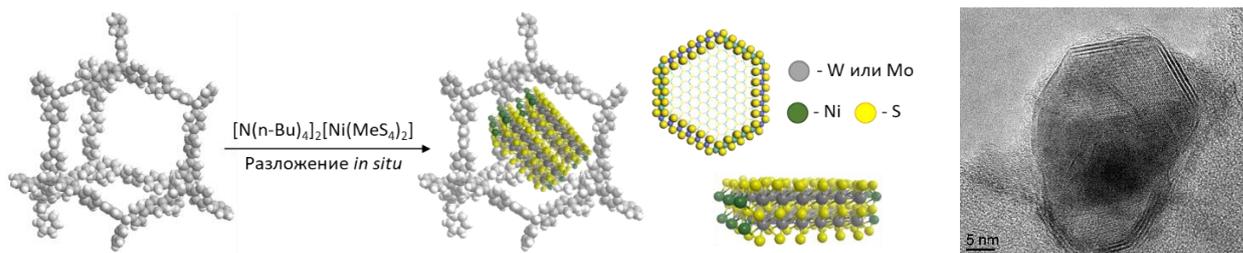


Рис. 7. Микрофотографии цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B

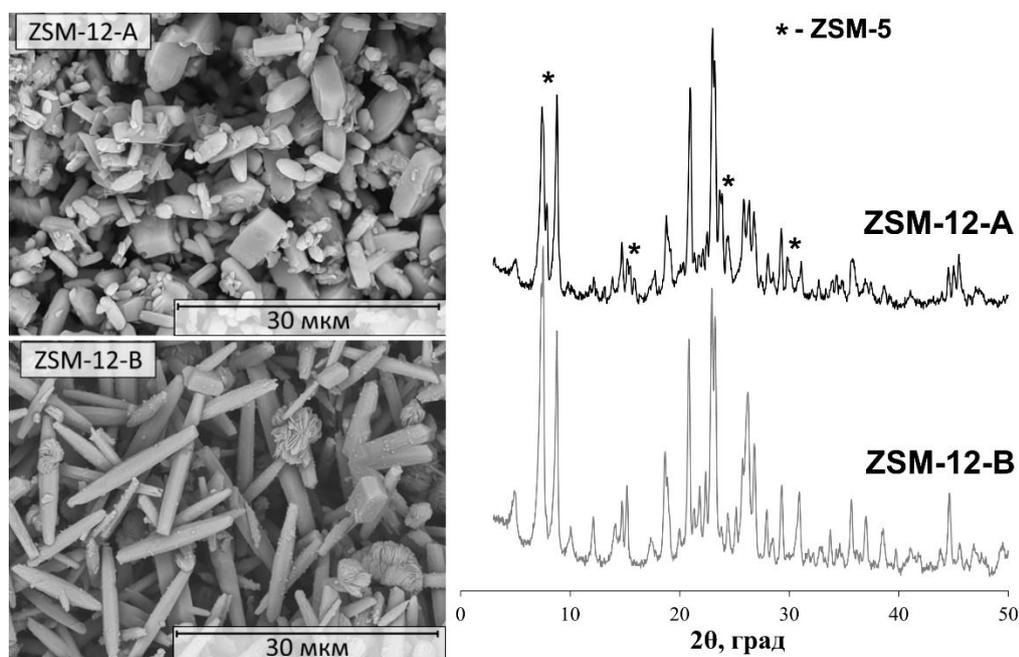


Рис. 8. Микрофотографии и рентгенограммы цеолитов ZSM-12-A и ZSM-12-B

Было установлено, что в случае применения $[DME(EtOH)A]Br$ в синтезе ZSM-12 процесс кристаллизации цеолита протекает с меньшей скоростью и приводит к образованию кристаллов с меньшими показателями пористости структуры. Так, удельная площадь поверхности цеолита ZSM-12-A, синтезированного с помощью $[MTEA]Cl$, составляет $274 \text{ м}^2/\text{г}$, а для цеолита ZSM-12-B, полученного при помощи $[DME(EtOH)A]Br$ – $188 \text{ м}^2/\text{г}$. Кристаллы цеолита ZSM-12-B обладают хорошо сформированными гранями и сильно вытянуты относительно оси с – до 18 мкм – при толщине не более 2 мкм , тогда как кристаллы ZSM-12-A характеризуются достаточно небольшим размером ($2\text{-}10 \text{ мкм}$) и формой, близкой к параллелепипеду (Рис. 8.). Данные особенности свойств цеолитов могут быть связаны с характером взаимодействия темплата с другими участниками реакции: катион $[MTEA]^+$ благодаря малым размерам слабо взаимодействует с образующейся структурой цеолита и выступает скорее заполняющим поры цеолита компонентом, чем структурообразующим агентом. Напротив, катион $[DME(EtOH)A]^+$ содержит гидроксильную группу, способную к образованию водородных связей с оксидом кремния и кристаллической структурой цеолита.

Синтезированные цеолиты были использованы для получения рутениевых катализаторов гидрирования ароматических углеводородов. Согласно микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии, рутений в полученных катализаторах присутствует как в порах, так и на поверхности кристаллов цеолитов в виде наночастиц и их агломератов. Так, в катализаторе ZSM-12-B-Ru металл находится преимущественно в порах цеолита, в то время как в катализаторе ZSM-12-A-Ru рутений присутствует в основном на поверхности кристаллов цеолита. Подобные различия могут объясняться особенностями пористых структур материалов: для цеолита ZSM-12-B разница между кривыми низкотемпературной адсорбции и десорбции азота больше, чем для ZSM-12-A, что может говорить о несколько большем размере пор в данном образце. Как следствие, гидратированные ионы рутения Ru^{3+} диффундируют в поры цеолита ZSM-12-B легче, чем в поры цеолита ZSM-12-A.

3. Гидропроцессы с участием катализаторов на основе PAF

Синтезированные материалы были испытаны в ряде каталитических реакций гидроконверсии углеводородов. Так, рутениевые катализаторы PAF-20-Ru и PAF-30-Ru были применены для гидрирования ароматических соединений. Мы полагаем, что ароматическая природа каркасов обеспечивает стабилизацию получаемых наночастиц за счёт жесткой структуры, высокую сорбцию ароматических субстратов и их диффузию к каталитическим центрам за счёт π - π стэкинг-взаимодействий.

На Рис. 9 представлена кинетическая кривая гидрирования фенола на катализаторе PAF-30-Ru. Установлено, что даже при малых временах реакции основной продукт гидрирования – циклогексанол, доля продукта неполного гидрирования, циклогексанона, не превышает 6%. Предполагаемый механизм реакции включает неполное гидрирование фенола до циклогексенанола-1, претерпевающего изомеризацию в циклогексанон или гидрирование до циклогексананола. На основании формы кривых расходования фенола и накопления циклогексананола можно сделать вывод о преимущественно нулевом порядке реакции по фенолу.

Выходы продуктов гидрирования ароматических углеводородов в присутствии катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru представлены на Рис. 10. В обоих случаях увеличение размера заместителя в ароматическом ядре приводило к падению активности катализатора, что может быть связано как с диффузионными ограничениями при прохождении субстрата через поры каркаса, так и со стерическими затруднениями в ходе адсорбции субстрата на поверхности частиц. Наибольшая активность была достигнута в гидрировании относительно небольших молекул, таких как бензол, фенол и толуол. Следует отметить, что в отличие от катализатора PAF-30-Ru, на активность которого влияют одновременно и размер, и полярность субстрата, в случае катализатора PAF-20-Ru ведущую роль, определяющую его активность катализатора PAF-30-Ru, на активность которого влияют одновременно и размер, и полярность субстрата, в случае катализатора PAF-20-Ru ведущую роль, определяющую его активность, играет стерический фактор, что видно на примере схожих показателей TOF для фенола и толуола. Таким образом, катализатор PAF-20-Ru проявляет селективность по

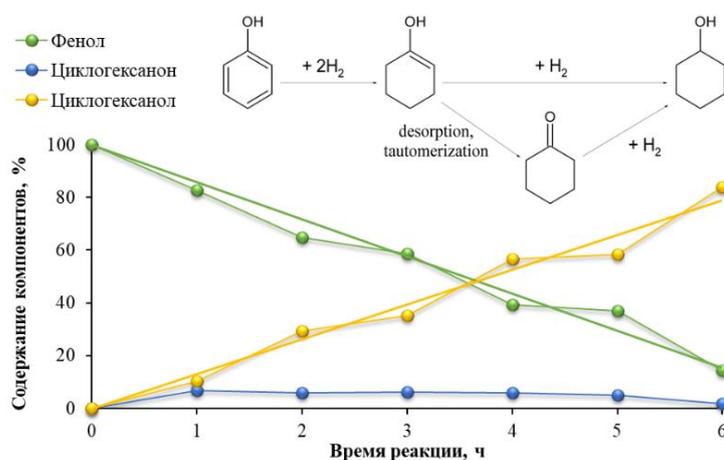


Рис. 9. Кинетика гидрирования фенола в присутствии катализатора PAF-30-Ru. Условия реакции: фенол (300 мг), H₂O (300 мкл), Ru-PAF-30 (3 мг), 80 °С, 1 МПа H₂

размеру субстрата за счёт меньшей длины ребер в структуре ароматического каркаса. Более высокая активность катализатора PAF-30-Ru в гидрировании фенола по сравнению с бензолом и толуолом объясняется особенностями адсорбции данных субстратов на поверхности рутениевых частиц. Для бензола возможны только параллельная π -адсорбция к поверхности металла.

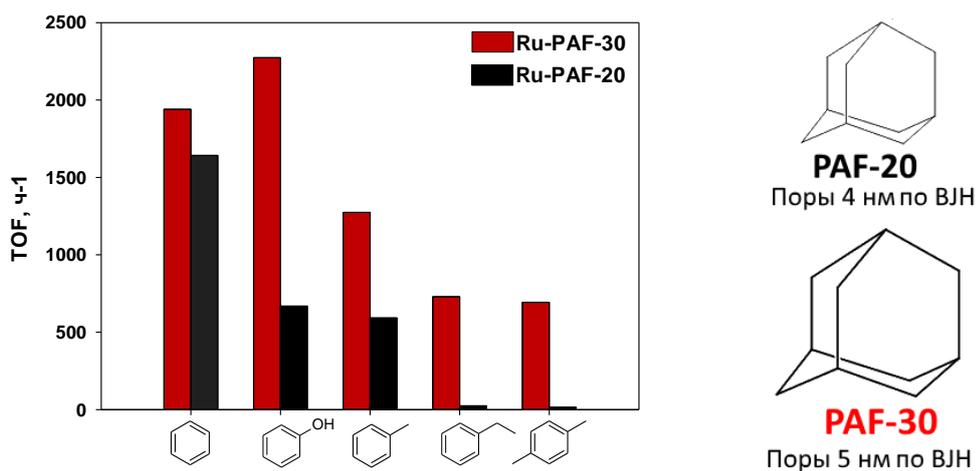


Рис. 10. Активность катализаторов PAF-20-Ru и PAF-30-Ru в гидрировании ароматических углеводородов. Условия реакции: субстрат:катализатор = 2000:1 мольн., $V(\text{субстрат}) = V(\text{H}_2\text{O})$, 80 °С, 1ч., 1 МПа H_2

В случае толуола адсорбция затруднена из-за наличия метильной группы, а в случае фенола наличие полярной OH-группы способствует адсорбции молекулы на поверхности рутения из-за одновременного π -связывания бензольного кольца и σ -связывания OH-группы.

Рутениевые катализаторы на основе цеолита ZSM-12 также были испытаны в реакции гидрирования ароматических углеводородов. Оба катализатора, ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru, проявляют заметно меньшую активность по сравнению с материалами на основе ароматических каркасов (Рис. 11). Ожидается, что активность катализатора ZSM-12-A-Ru оказалась выше, чем у ZSM-12-B-Ru, из-за более высокого содержания рутения и большей доступности наночастиц металла для субстратов. Активность катализаторов уменьшается в ряду фенол-бензол-толуол, что коррелирует с растворимостью данных субстратов в воде. Наиболее вероятная

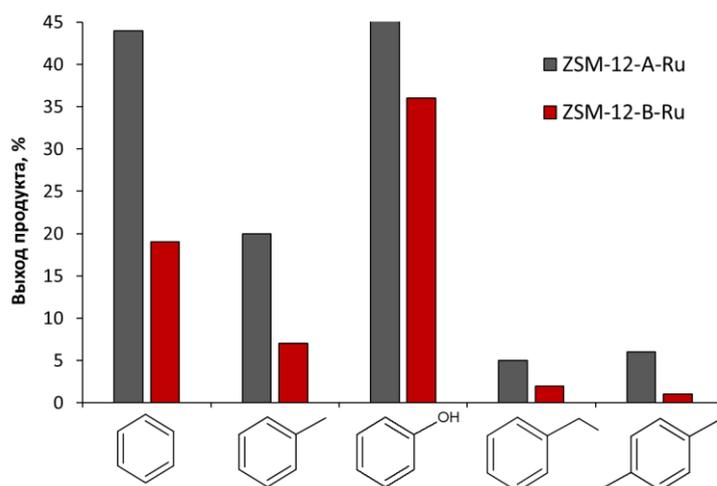


Рис. 11. Активность катализаторов ZSM-12-A-Ru и ZSM-12-B-Ru в гидрировании ароматических углеводородов. Условия реакции: субстрат:катализатор = 2000:1 мольн., $V(\text{субстрат}) = V(\text{H}_2\text{O})$, 80 °С, 1ч., 3 МПа H_2

причина низкой активности катализаторов связана с осложнениями в массопереносе ароматических субстратов к активным центрам катализаторов, что, в свою очередь, объясняется гидрофильностью носителя ZSM-12.

Таким образом, катализаторы на основе рутениевых наночастиц внутри пор ароматических каркасов проявили значительную активность в гидрировании ароматических соединений, превышающую активность рутениевых катализаторов на основе цеолита ZSM-12. Размер

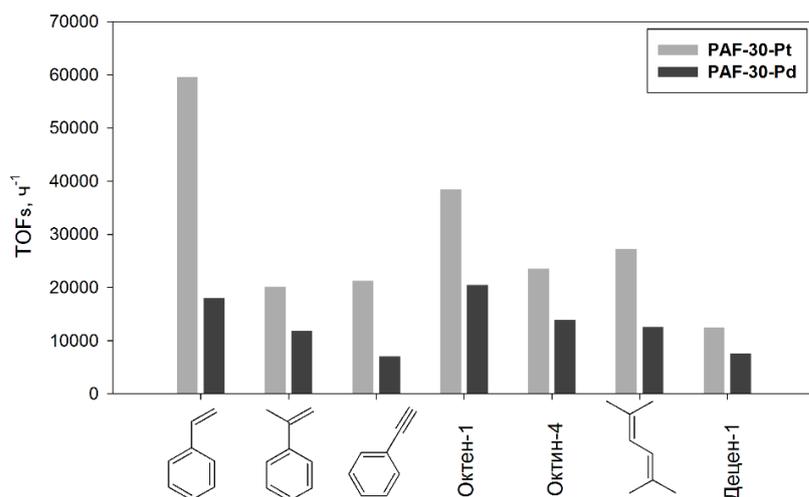


Рис. 12. Гидрирование непредельных субстратов на катализаторах PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат:металл = 27000:1 (мольн.), 1 МПа H₂, 60 °С, 30 мин (стирол – 15 мин; метилстирол – 60 мин).

Продолжая изучение роли ароматических каркасов на характеристики катализаторов гидрирования, были синтезированы материалы PAF-30-Pd и PAF-30-Pt. Катализаторы были испытаны в гидрировании C₈-C₁₀ непредельных соединений – олефинов, алкинов и диенов. Результаты экспериментов приведены на Рис. 12. Катализатор PAF-30-Pt проявлял во всех случаях заметно большую активность по сравнению с катализатором PAF-30-Pd. Для платинового катализатора было характерно протекание исчерпывающего гидрирования субстратов. Исключением стали децен-1 и октин-4: в реакции с первым субстратом существенную долю продуктов занимают различные изомеры децена по положению двойной связи, в случае октина основным продуктом был *цис*-октен-4.

Палладиевые катализаторы проявляют меньшую активность, но большую селективность в реакциях гидрирования, особенно в превращении алкинов и диенов до олефинов. Наиболее яркий пример – гидрирование 2,5-диметилгексадиена-2,4: основной продукт реакции на катализаторе PAF-30-Pt – 2,5-диметилгексан, в то время как доля олефинов, 2,5-диметилгексена-2 и 2,5-диметилгексена-3, практически в 2 раза меньше. Для палладиевого катализатора PAF-30-Pd выход алкана не превышает 1%, а доля олефинов составляет 15 и 7% для 2,5-диметилгексена-2 и -3 соответственно.

Платиновый катализатор PAF-30-Pt был испытан также в гидрировании бензольного кольца ароматических соединений – бензола, толуола, этилбензола (Рис. 13). Основными продуктами реакции были соответствующие производные циклогексана. Аналогично результатам, полученным для рутениевых катализаторов, наблюдается падение выхода продукта гидрирования при увеличении размера молекулы субстрата. При этом стоит отметить, что данная зависимость носит обратный линейный характер для обоих типов катализаторов, что подчёркивает именно роль материала носителя в полученных результатах

Как отмечалось ранее, ароматические каркасы способствуют быстрой диффузии ароматических субстратов из объёма к поверхности металла. В случае же катализаторов

частиц рутения подтверждает эффективную стабилизацию наночастиц металла материалом ароматических каркасов. Роль носителя также заключалась в проявлении селективности по размеру субстрата: катализатор на основе материала PAF-20 с меньшим размером пор был активен в гидрировании только небольших субстратов, в отличие от катализатора на основе PAF-30.

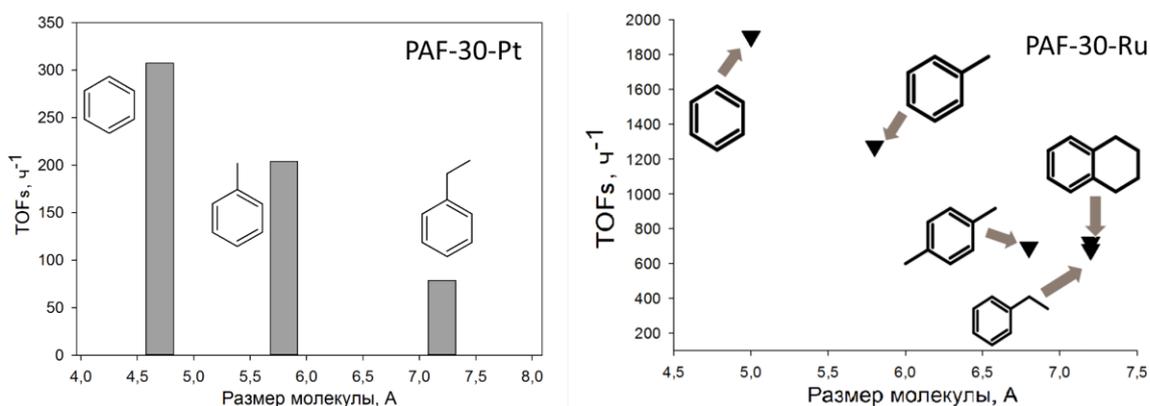


Рис. 13. Сравнение активностей катализаторов PAF-30-Pt и PAF-30-Ru в гидрировании ароматических субстратов различных размеров

PAF-30-Pd и PAF-30-Pt данный эффект практически незаметен, а активность материалов в гидрировании коррелирует больше со стерической доступностью непредельной связи, чем с природой субстрата. Это связано с использованием немодифицированных носителей и, как следствие, с присутствием металла по большей части либо на поверхности частиц PAF, либо в порах в приповерхностном слое носителей. Таким образом, синтезированные катализаторы проявили высокую активность и стабильность в реакциях гидрирования непредельных соединений, но эффект ароматического каркаса PAF-30 был только в ограничении роста частиц металлов в приповерхностном слое носителя.

Известно, что модификация структуры углеродных носителей функциональными группами позволяет регулировать свойства получаемых в последствии катализаторов. Различные функциональные группы позволяют добиваться равномерного распределения металла по объёму носителя, управлять селективностью катализатора в выбранных процессах,

Таблица 2. Распределение продуктов гидрирования непредельных соединений на катализаторах PAF-20-Pd, PAF-20-NH₂-Pd и PAF-20-SO₃H-Pd. Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат:металл = 27000:1 (мольн.), 1 МПа H₂, 60 °С, 30 мин

Субстрат	Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %		
		PAF-20-Pd	PAF-20-NH ₂ -Pd	PAF-20-SO ₃ H-Pd
Фенилацетилен	Стирол	59 %	30 %	15%
	Этилбензол	3 %	1 %	< 1%
Октин-1	Октен-1	66 %	26 %	нд
	Октан	2 %	4 %	нд
Октин-4	<i>цис</i> -октен-4	73 %	4 %	6 %
	<i>транс</i> -октен-2	8 %	< 1%	< 1%
Октен-1	<i>цис</i> -октен-2	8 %	< 1%	< 1%
	Октан	21 %	2 %	< 1%
2,5-диметилгексадиен-2,4	2,5-диметилгекен-2	8 %	2 %	< 1%
	2,5-диметилгекан	32 %	< 1%	< 1%

стабилизировать наночастицы, закреплять металлокомплексы. В случае пористых ароматических каркасов мы отмечали лучшую дисперсность получаемых наночастиц палладия в модифицированных $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{NH}_2$ – группами носителя. Кроме того, анализ методом РФЭС показал наличие взаимодействия функциональных групп с наночастицами металлов. В связи с этим, было проведено исследование каталитической активности материалов PAF-20-Pd, PAF-20-NH₂-Pd и PAF-20-SO₃H-Pd с целью изучить влияние наличия в структуре носителя функциональных групп на характеристики катализаторов.

Необходимо отметить, что катализатор PAF-20-Pd в случае гидрирования ряда субстратов проявляет гораздо большую активность, чем катализатор PAF-20-Pd (Таблица 2). Так, гидрирование фенилацетилена и октина-4 протекает на нём значительно быстрее, чем на катализаторе PAF-30-Pd. Более того, гидрирование октина-4 и октина-1 на нём протекает практически с одинаковым выходом соответствующих продуктов. Это означает, что участие наночастиц палладия в порах PAF в данном случае минимально, катализ осуществляется за счёт кластеров металлов на поверхности носителя. Палладий в катализаторах PAF-20-NH₂-Pd и PAF-20-SO₃H-Pd распределён равномерно по объёму носителя, больших кластеров металла на поверхности частиц не наблюдается. Поэтому рассуждения о влиянии модифицированной структуры носителя на свойства катализаторов можно считать корректными.

Катализатор PAF-20-NH₂-Pd проявил высокую активность только в реакции гидрирования терминальных алкинов. Выход продуктов реакции гидрирования октена-1, октина-4 и 2,5-диметилгексадиена-2,4 не превышает 5%, в то время как для октина-1 и фенилацетилена он составляет 26 и 30 % соответственно. Низкая активность катализатора в гидрировании октина-4 по сравнению с октином-1 обусловлена стерическими затруднениями при сорбции субстрата на поверхность наночастиц в порах PAF, что ещё раз доказывает присутствие палладия внутри материала ароматического каркаса.

Влияние амино-групп на свойства катализатора заключается в увеличении его селективности по природе субстрата, конкретно – по терминальным алкинам. Увеличивая электронную плотность на поверхности наночастиц палладия, амино-группы тем самым увеличивают энергию активации хемосорбции непредельных соединений. По-видимому, подобное увеличение энергетического барьера реакции оказывается достаточным для проявления материалом PAF-20-NH₂-Pd в реакции гидрирования селективности по алкинам

Молибден-содержащие катализаторы типа PAF-Mo были использованы для создания сульфидных катализаторов гидродеароматизации. Для получения активной сульфидной фазы в реакционную смесь добавляли сульфидирующий агент – серу. Изучение активности катализаторов в реакции деароматизации проводили на модельных субстратах – нафталине, 1- и 2-метилнафталине и бифениле.

Каталитическая конверсия биалкильных ароматических углеводородов протекает с образованием соответствующих тетралинов и декалинов (Рис. 14). Продуктов крекинга C-C связей обнаружено не было, что хорошо согласуется с отсутствием кислотных центров в материале носителя. Реакции в среде бензола проходят с меньшими выходами, чем реакции в среде гексадекана. Это связано со стерическими затруднениями при диффузии молекулы

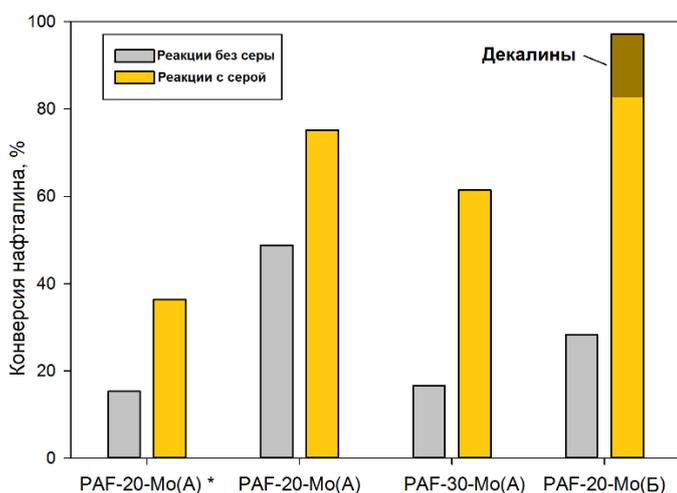


Рис. 14. Гидрирование нафталина в присутствии материалов PAF-20-Mo(A, Б), PAF-30-Mo(A). Условия реакции: растворитель (бензол или гексадекан) – 2мл, нафталин (80 мг), катализатор (50 мг), сера (80 мг, в экспериментах с добавлением серы), 5 МПа H_2 , 380 °С, 5 ч

причины данного явления катализатор PAF-20-Mo(Б) был изучен методом РФЭС до и после проведения каталитических реакций с добавлением серы и в её отсутствии (Рис. 15). После реакции без добавления серы катализатор также содержит небольшое количество сульфидной фазы MoS_2 . Мы полагаем, что это связано с содержанием в нафталине небольшого количества бензотиофена, выступающего в качестве сульфидирующего агента.

Катализатор PAF-20-Mo(Б) был испытан в реакциях гидрирования метилнафталинов и бифинела (Рис. 16). Ожидаемо, с ростом размера субстрата наблюдается снижение выхода продуктов гидрирования. Наименьшая конверсия была получена для бифенила (20%), в то время как нафталин с количественными выходами гидрируется до тетралина и декалинов. Основными продуктами гидрирования в случае метилнафталинов были метилтетралины, причем соотношение продуктов гидрирования по замещенному и незамещенному кольцу примерно одинаковое. Таким образом, мезопористые ароматические каркасы могут быть

гексадекана в поры носителя и, таким образом, большей доступностью каталитически активных центров и отсутствием диффузионных ограничений для молекул нафталина.

Наибольшую активность проявил катализатор PAF-20-Mo(Б) с самым высоким содержанием металла: в реакции с его использованием была достигнута полная конверсия нафталина до тетралина и декалинов.

Интересно отметить, что материалы проявляют активность в гидрировании нафталина и без добавления серы. Для изучения

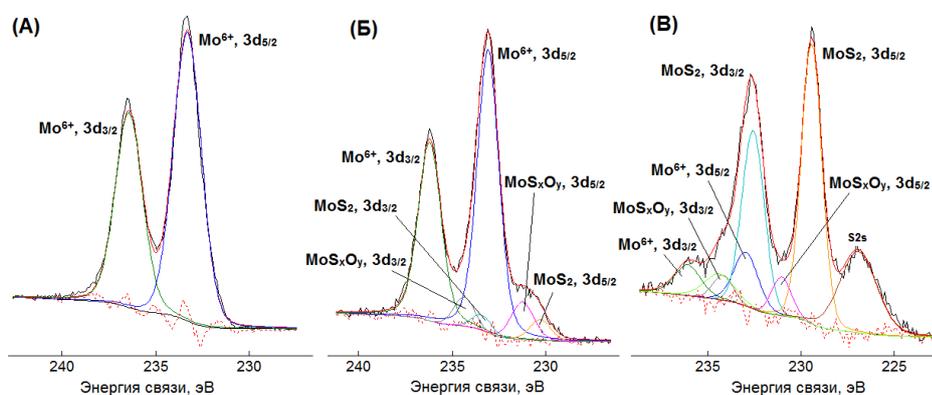


Рис. 15. Спектры РФЭС катализатора PAF-20-Mo(Б) до реакции (А), после реакции гидрирования нафталина без серы (Б) и в присутствии серы (В).

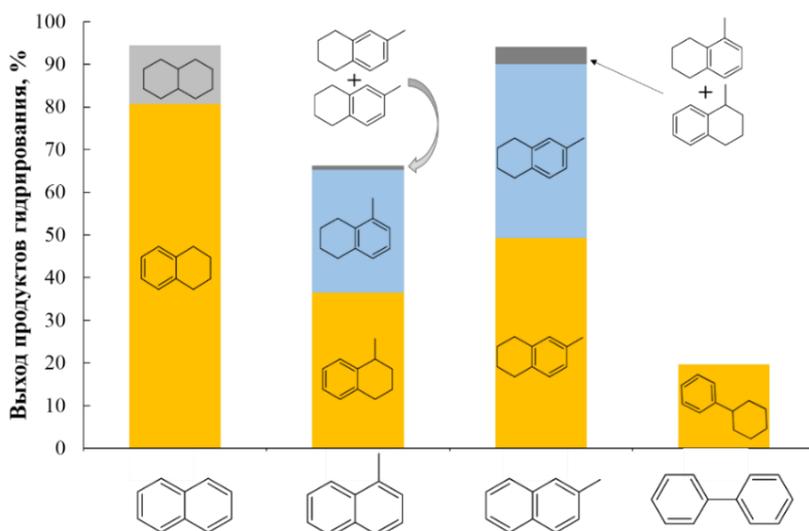


Рис. 16. Распределение продуктов гидрирования ароматических субстратов в присутствии катализатора PAF-20-Mo(B). Условия реакции: гексадекан (2мл), субстрат (624 ммоль), PAF-20-Mo(B) (50 мг), сера (80 мг), 5 МПа H₂, 380 °С, 5 ч.

Для облегчения формирования сульфидной фазы непосредственно в порах PAF были синтезированы катализаторы PAF-(20,30)-Ni(Mo,W)S пропиткой материалов PAF тиосолей никеля-молибдена и никеля-вольфрама. В этом случае металл изначально связан с атомами серы, благодаря чему образование сульфидной фазы состава Ni_x(W/Mo)_yS_{x+2y} протекает легче. Аналогично материалам типа PAF-Mo, биметаллические сульфидные катализаторы PAF-Ni(Mo/W)S были испытаны в реакции гидрирования конденсированных ароматических соединений. Кроме того, было изучено влияние добавления в реакционную смесь материала PAF-AlCl₃ на протекание кислотно-катализируемых гидропроцессов – крекинга, изомеризации, деалкилирования. Реакции проводили с использованием нафталина, замещённых нафталинов, бензотиофена в качестве модельных субстратов и лёгкого газойля каталитического крекинга, предоставленного ООО «Газпром нефтехим Салават», в качестве примера применения полученных катализаторов для гидроконверсии реального углеводородного сырья.

Гидроконверсия нафталина на катализаторах типа PAF-NiMeS проходит с образованием тетралина и декалинов в качестве основных продуктов реакции (Рис. 17). Как и в случае рутениевых катализаторов, материалы на основе PAF-30 были активнее, чем катализаторы на основе PAF-20. Катализаторы проявили высокую активность и в отсутствие сульфидирующего агента (серы) в реакционной смеси, однако его добавление повышало активность катализаторов. В ряде случаев продуктами реакции были различные алкилбензолы и метилинданы – продукты кислотно-катализируемых процессов изомеризации и крекинга.

Протекание процессов крекинга, изомеризации и деалкилирования требует наличия в структуре носителя кислотных центров, отсутствующих в пористых ароматических каркасах. Поэтому для получения большего количества продуктов крекинга к катализаторам типа PAF-NiMeS добавили катализатор PAF-AlCl₃. Оценку влияния добавки проводили на примере реакции гидроконверсии нафталина.

успешно применены для иммобилизации карбонила молибдена и дальнейшего синтеза сульфидных катализаторов гидродеароматизации. Применение пористых ароматических каркасов позволило получить наноразмерные, равномерно распределённые по объёму катализатора частицы молибдена, дополнительно стабилизированные структурой носителя.

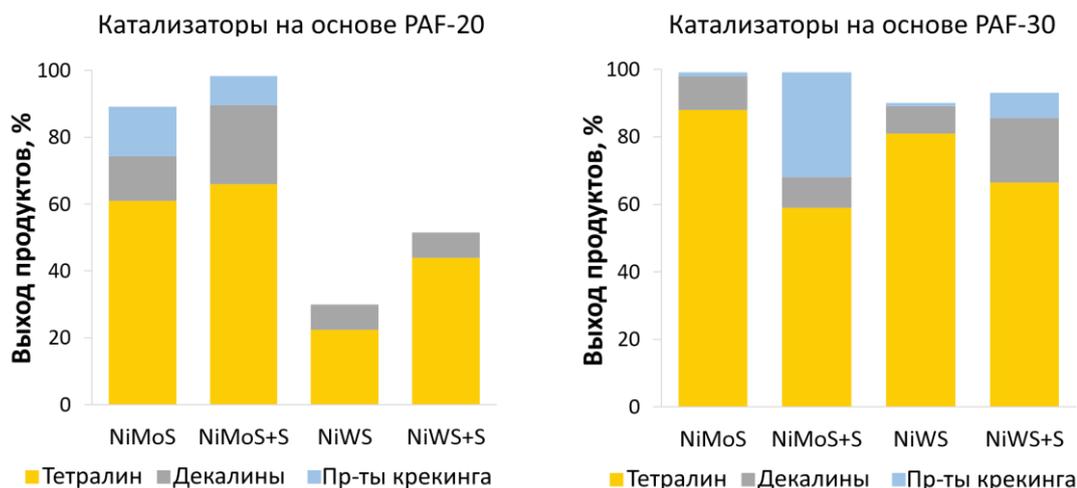


Рис. 17. Гидрирование нафталина в присутствии биметаллических сульфидных катализаторов. Условия реакции: бензол (2мл), нафталин (80 мг), катализатор (50 мг), сера (50 мг, в экспериментах с добавлением серы), 5 МПа H_2 , 380 °С, 5 ч

Добавление катализатора PAF-20- $AlCl_3$ действительно способствует увеличению выхода продуктов крекинга в реакции гидроконверсии нафталина: резко возрастает выход C_1 - C_2 -бензолов и лёгких алканов крекинга, частично остающихся в растворе после реакции. Также возрастает доля продуктов конденсации углеводородов, в том числе алкилнафталинов и бифенила. Последний образуется при крекинге материала носителя. Наибольшая конверсия нафталина в продукты реакции происходит при добавлении в систему серы, способствующей образованию активной сульфидной фазы. Каталитические системы как на основе молибдена ($AlCl_3$ – NiMoS), так и на основе вольфрама ($AlCl_3$ – NiWS) проявляют высокую активность, позволяя проводить практически количественную конверсию нафталина в продукты гидрирования-гидрокрекинга.

Основными продуктами реакции могут быть различные C_3 , C_4 -бензолы, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, лёгкие углеводороды крекинга, частично растворенные в среде, декалины и метилинданы, а также продукты конденсации и продукты деструкции каркаса. Уменьшение количества PAF-20- $AlCl_3$ в системе приводит к уменьшению доли продуктов крекинга, в то время как отношение продуктов изменяется в узком интервале значений. Однако, уменьшение количества вводимого в систему PAF-20- $AlCl_3$ также ведёт к увеличению общей конверсии нафталина в продукты реакции, что может быть объяснено уменьшением общего количества носителя в системе и, таким образом, большей вероятностью диффузии субстрата к наночастицам сульфидов Ni-Me-S.

Биметаллические Ni-W и Ni-Mo сульфидные катализаторы на основе пористых ароматических каркасов были испытаны в гидрооблагораживании лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Данный тип углеводородного сырья получается в результате каталитического крекинга вакуумного газойля и тяжелых нефтяных остатков в псевдооживленном слое катализатора и имеет границы кипения 120-380 °С. В состав ЛГКК входят различные ароматические углеводороды, по большей части биядерные (35-55%) и моноядерные (10-35%), в меньшем количестве – полиядерные ароматические углеводороды.

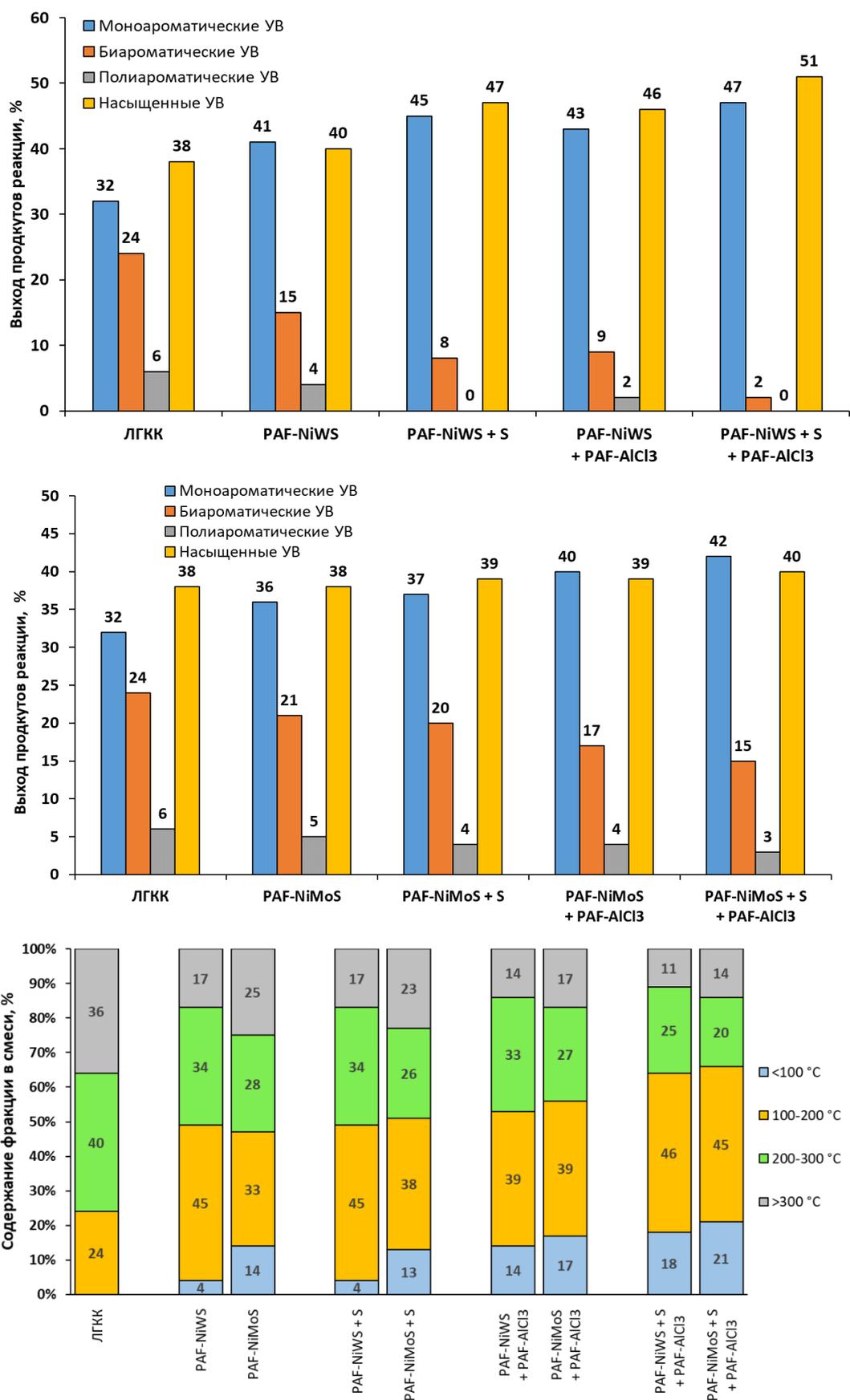


Рис. 18. Фракционный состав и распределение ароматических углеводородов в продуктах гидрооблагораживания ЛГКК в присутствии катализаторов PAF-20-NiMoS, PAF-20-NiWS. Условия реакции: ЛГКК (2 мл), PAF-20-NiMoS или PAF-20-NiWS (200 мг), PAF-20-AlCl₃ (100 мг), сера (200 мг), 5 МПа H₂, 380 °С, 8 ч

Также в состав ЛГКК входят различные сернистые соединения – бензотиофены и дибензотиофены, содержание которых может достигать 25000 ppm.

На Рис. 18 представлены результаты каталитических испытаний с участием ЛГКК и материалов PAF-20-NiWS и PAF-20-NiMoS. Наименьшее содержание би- и полиароматических углеводородов получено для каталитических систем на основе вольфрама. В частности, применение каталитической системы PAF-20-NiWS + PAF-20-AlCl₃ + S позволяет добиваться наибольшей конверсии би- и полиароматических углеводородов в моноароматические и насыщенные углеводороды. В случае экспериментов с каталитическими системами на основе молибдена не наблюдается существенного изменения содержания моно-, би- и полиароматических углеводородов. Добавление PAF-20-AlCl₃ способствует лишь небольшому снижению доли би- и полиароматических углеводородов. Однако, изменение фракционного состава смеси в сторону образования легкокипящих продуктов свидетельствует о протекании в системе процессов крекинга углеводородов. Таким образом, можно сделать вывод о большей активности вольфрамовых катализаторов в процессах гидродеароматизации и большей активности молибденовых катализаторов в процессах крекинга и деалкилирования.

Гидрооблагораживание ЛГКК как на для вольфрамовых, так и на молибденовых каталитических системах сопровождается изменением фракционного состава сырья в область лёгких продуктов: содержание высококипящих фракций уменьшается, а легкокипящих – возрастает. При добавлении серы и катализатора PAF-20-AlCl₃ в реакционную смесь выход лёгких продуктов возрастает: в первом случае – в основном за счёт протекания процессов гидродеароматизации, а во втором – за счёт протекания процессов крекинга и деалкилирования. Соотнося данные фракционного анализа смесей с содержанием в них ароматических соединений, можно заключить, что для вольфрамовых катализаторов вначале протекает гидрирование ароматических соединений, далее происходит их крекинг на кислотных центрах, тогда как в случае молибденовых катализаторов реакция протекает в основном за счёт крекинга углеводородов ЛГКК с последующим гидрированием продуктов крекинга.

Таким образом, каталитические системы на основе биметаллических Ni-Mo, Ni-W сульфидов, синтезированных *in situ* в порах ароматических каркасов, активны в гидропревращении ароматических углеводородов нафталинового ряда. Синтезированные катализаторы позволяют проводить гидродесульфуризацию, гидродеароматизацию и крекинг углеводородов лёгкого газойля каталитического крекинга, что приводит к улучшению его характеристик.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы пористые ароматические каркасы PAF-20 и PAF-30 на основе тетракис(п-бромфенил)метана и 1,4-фенилендиборной и 4,4'-бифенилдиборной кислот соответственно. Показано, что структура и свойства получаемых полимеров определяются строением используемых молекул-мономеров: в случае PAF-20 ребро элементарной алмазоподобной ячейки состоит из 3 последовательно соединенных друг с другом бензольных колец, из-за чего материал PAF-20 обладает большей площадью поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 480 \text{ м}^2/\text{г}$), но меньшим средним размером пор (4 нм). В случае же PAF-30 ребро элементарной ячейки состоит из 4 бензольных колец, из-за чего средний размер пор в материале больше (5 нм), но при этом площадь поверхности меньше ($S_{\text{ВЕТ}} = 380 \text{ м}^2/\text{г}$).
2. Проведена модификация структуры носителя PAF-20 амино- и сульфо-группами. Содержание азота и серы в полученных носителях составило 4.8 % масс. и 8.9 % масс., что соответствует концентрациям 3.43 и 2.78 ммоль/г для $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ групп соответственно. На основе синтезированных носителей получены материалы, содержащие в порах носителей сульфо-группы, наночастицы рутения, палладия, платины, наночастицы и кластеры молибдена, иммобилизованные хлорид алюминия, тиосоли никеля-молибдена и никеля-вольфрама состава $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ и $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$ соответственно.
3. Исследованы физико-химические свойства полученных материалов. Показано, что благодаря ароматической природе, поры пористые ароматические каркасы способны стабилизировать наночастицы металлов. Эффективная иммобилизация соединений металлов возможна при наличии взаимодействия между источником металла и материалом органического каркаса. Так, в катализаторах на основе рутения, имеющего высокое сродство к ароматическим соединениям, металл распределён равномерно по объёму носителя, а средний размер частиц достигает 0.9 нм. В случае палладиевых катализаторов равномерное распределение и меньший размер частиц (до 3 нм) достигается в случае модифицированных амино- и сульфо-группами материалов, в то время как для немодифицированного материала наблюдается большое количество агломератов металла на поверхности носителя.
4. Установлено, что структура носителя и способ нанесения активной составляющей катализатора напрямую влияет на физико-химические свойства получаемых материалов: средний размер пор в носителе коррелирует с размером иммобилизованных наночастиц металла, а также оказывает влияние на активность катализаторов за счёт создания стерических препятствий для диффузии больших молекул в поры носителя. Введение функциональных групп в структуру ароматических каркасов позволяет эффективнее вводить в поры материала ионы и соли металлов, добиваясь равномерного распределения металла по объёму материала и большей дисперсности наночастиц; функциональные группы, кроме того, взаимодействуют с наночастицами металлов внутри пор носителя, оказывая влияние на активность и селективность катализаторов в выбранных процессах.

5. Впервые показано, что пористые ароматические катализаторы могут быть использованы для иммобилизации карбонильных соединений металлов VI группы на примере нанесения гексакарбонила молибдена. Ароматическая природа носителей способствовала эффективной сорбции металла за счёт взаимодействия между карбонилем молибдена и бензольными кольцами носителя, благодаря чему были получены высокодисперсные, равномерно распределённые по объёму носителя частицы молибдена со средним размером в 2.7 нм. Синтезированные катализаторы впервые были испытаны в высокотемпературных реакциях гидрирования ароматических соединений и проявили высокую активность в указанном процессе, позволяя с близкими к количественным выходам гидрировать нафталин и метилнафталины до соответствующих тетралинов и декалинов.
6. На примере рутениевых катализаторов показано, что материалы на основе PAF обладают более высокой активностью в гидрировании ароматических углеводородов по сравнению с катализаторами на основе традиционных носителей. В частности, проведено сравнение с катализаторами на основе цеолита ZSM-12, впервые синтезированного в данной работе с применением в качестве темплата бромид диметилэтилэтаноламмония. Так, удельная активность катализатора PAF-20-Ru в гидрировании бензола составляет 1652 ч^{-1} , в то время как для катализатора ZSM-12-A-Ru данный показатель достигает 880 см^{-1} .
7. Впервые показано, что пористые ароматические каркасы могут быть использованы для иммобилизации кислот Льюиса с образованием структур с переносом заряда, а также для создания биметаллических сульфидных катализаторов гидропроцессов. Установлено, что благодаря высокой стабильности ароматических каркасов в ходе каталитической реакции гидрооблагораживания углеводородов происходит лишь частичная деструкция структуры материалов. Показано, что роль ароматических каркасов заключается в предотвращении агломерации наночастиц биметаллических сульфидов в процессе их формирования в порах PAF, участии в процессах dealкилирования и изомеризации замещённых нафталинов. Отсутствие кислотных центров в структуре PAF приводит к необходимости введения добавки PAF-20- AlCl_3 , способствующей протеканию кислотно-катализируемых процессов (крекинг, изомеризация, dealкилирование). Так, доля продуктов изомеризации и крекинга в процессе гидрирования нафталина на катализаторе PAF-20-NiMoS в присутствии серы – не более 6%, при добавлении в реакционную среду катализатора PAF- AlCl_3 – до 16%.
8. Синтезированные катализаторы проявили высокую активность в гидрооблагораживании реального нефтяного сырья: при гидрооблагораживании лёгкого газойля каталитического крекинга удалось достигнуть удаления 89% сернистых соединений, уменьшив их содержание с 3500 ppm до 384 ppm, снижения доли биароматических углеводородов с 24% до 2% и полного удаления полиароматических углеводородов. Таким образом, катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов могут быть использованы для гидрооблагораживания нефтяных фракций и топлив для улучшения их характеристик.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»:

- 1) E. Karakhanov, A. Maximov, Yu. Kardasheva, M. Vinnikova, **L. Kulikov**. Hydrotreating of light cycle oil over supported on porous aromatic framework catalysts // *Catalysts*, 2018, V.8, №9, P. 397-411. Impact factor: **3,444**;
- 2) E. Karakhanov, Yu. Kardasheva, **L. Kulikov**, A. Maximov, A. Zolotukhina, M. Vinnikova, A. Ivanov. Sulfide catalysts supported on porous aromatic frameworks for naphthalene hydroprocessing // *Catalysts*, 2016, V.6, №8, P.122–132. Impact factor: **3,444**;
- 3) A. Maximov, A. Zolotukhina, **L. Kulikov**, Yu. Kardasheva, E. Karakhanov. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, V.117, №2, P. 729–743. Impact factor: **1,428**;
- 4) М.П. Бороноев, М.А. Винникова, В.И. Игнатъева, **Л.А. Куликов**, Ф.Н. Путилин, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Биметаллические сульфидные катализаторы на основе мезопористых органических носителей в гидрооблагораживании легкого газойля каталитического крекинга // *Нефтехимия*, Т. 57, №5, С.532–535. Импакт-фактор РИНЦ: **1,216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2017, V.57, №10, P. 855–858, Impact factor: **0,991**;
- 5) **Л.А. Куликов**, М.В. Теренина, И.Ю. Кряжева, Э.А. Караханов. Наноразмерные катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе частиц палладия и платины, иммобилизованных в поры мезопористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*, 2017, Т.52, №2, С. 163–170. Импакт-фактор РИНЦ: **1,216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2017, V.57, №3, P. 222–229. Impact factor: **0,991**;
- 6) А.Л. Максимов, Э.А. Караханов, **Л.А. Куликов**, М.В. Теренина. Катализаторы гидродеароматизации на основе нанесенного на мезопористые ароматические каркасы гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ // *Наногетерогенный катализ*, 2017, Т.2, №1, С.43–49. Импакт-фактор РИНЦ: **нет** // Перевод: *Petroleum Chemistry*, 2017, V.57, №7, P. 589–594. Impact factor: **0,991**;
- 7) **Л.А. Куликов**, М.П. Бороноев, Д.А. Макеева, М.В. Ненашева, С.В. Егазьянц, Э.А. Караханов. Гидропревращение нафталина в присутствии каталитических систем $\text{NiMoS}/\text{NiWS}-\text{AlCl}_3$ на основе мезопористых ароматических каркасов // *Химия и технология топлив и масел*, 2017, Т.6, С.53–56. Импакт-фактор РИНЦ: **0,567** // Перевод: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2018, V.53, №6, P.879–884. Impact factor: **0,356**;
- 8) Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., **Куликов Л.А.**, Максимов А.Л., Караханов Э.А., Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов // *Журнал прикладной химии*, 2018, Т.91, №12, С.1729-1734. Импакт-фактор РИНЦ: **нет** // Перевод: *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, V.91, №12, P. 1957-1962. Impact-factor: **0.508**.