

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

Семейкина Виктория Сергеевна

**Функциональные материалы на основе полимерных микросфер для  
каталитических, адсорбционных и биомедицинских приложений**

02.00.15 – кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель

К.х.н. Пархомчук Екатерина Васильевна

Новосибирск, 2018

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1    Синтез и применение полимерных микросфер в каталитических и биомедицинских приложениях .....	11
Обобщающие выводы к разделу 1.1 .....	25
1.2    Обзор методов приготовления иерархических материалов .....	27
1.2.1    Определение понятия «иерархические материалы» .....	27
1.2.2    Методы приготовления иерархически пористых носителей и катализаторов .....	28
Обобщающие выводы к разделу 1.2 .....	41
1.3    Катализаторы гидропереработки тяжелых углеводородов .....	44
1.3.1    Общие подходы к переработке тяжелых углеводородов .....	44
1.3.2    Технология с неподвижным слоем катализатора в гидропереработке тяжелых углеводородов .....	45
1.3.3    Состав и структура активного компонента катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов .....	47
1.3.4    Структура и принцип действия каталитически активных центров .....	48
1.3.5    Превращения активных центров в условиях каталитической реакции .....	52
1.3.6    Особенности приготовления катализаторов гидропереработки нефти .....	53
1.3.7    Текстурные характеристики катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов .....	58
1.3.8    Кислотно-основные характеристики катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов .....	69
Обобщающие выводы к разделу 1.3 .....	76
Постановка целей и задач исследования.....	78
Глава 2. Экспериментальная часть .....	80
2.1    Используемые реактивы .....	80

2.2	Синтез полимерных микросфер .....	81
2.3	Приготовление иерархически пористых оксидов .....	82
2.4	Приготовление катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов ...	89
2.5	Методики экспериментов .....	91
2.6	Методы характеристики материалов .....	94
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....		98
Глава 3. Разработка методов синтеза моодисперсных полимерных микросфер заданного размера .....		98
3.1	Методы эмульсионной полимеризации .....	98
3.1.1	Эмульсионная полимеризация стирола .....	98
3.1.2	Эмульсионная полимеризация метилметакрилата .....	102
3.1.3	Получение микросфер с различными функциональными группами .....	103
3.2	Методы дисперсионной полимеризации .....	106
3.2.1	Влияние стабилизатора, инициатора и температуры на размер микросфер .	106
3.2.2	Влияние состава дисперсионной среды на размер микросфер .....	107
3.2.3	Влияние сшивающего агента на размер и морфологию микросфер .....	111
3.3	Применение полимерных микросфер .....	113
Глава 4. Разработка темплатного метода приготовления иерархически пористых материалов с использованием полимерных микросфер .....		116
4.1	Иерархические материалы с упорядоченной макропористостью .....	116
4.2	Иерархические материалы с неупорядоченной макропористостью .....	139
4.3	Применение макропористых оксидов .....	147
Глава 5. Гидропереработка тяжелых углеводородов на иерархически пористых катализаторах .....		151
5.1	Изучение влияния диффузионных затруднений в гидропереработке тяжелой нефти .....	151
5.2	Исследование структуры активного компонента катализаторов гидропереработки тяжелой нефти .....	160

5.3	Гидропереработка тяжелой нефти на CoNiMoS катализаторах с различной текстурой и природой носителя.....	164
5.3.1.	Исследование фазового состава носителей и катализаторов .....	165
5.3.2.	Исследование кислотно-основных свойств носителей и катализаторов .....	168
5.3.3.	Текстурные характеристики катализаторов и носителей .....	171
5.3.4.	Исследование катализаторов методом РФЭС и РФЛА-СИ .....	174
5.3.5.	Исследование катализаторов методом ПЭМ .....	177
5.3.6.	Каталитические испытания .....	180
5.4	Трехстадийная гидропереработка тяжелой нефти на катализаторах с иерархической и мезопористой текстурой .....	184
5.4.1.	I стадия с «защитным» слоем катализатора.....	185
5.4.2.	II стадия с NiMoS катализаторами гидроочистки .....	190
5.4.3.	III стадия с NiMoS катализаторами на модифицированных цеолитом носителях.....	196
5.4.4.	Фракционный состав нефтепродуктов на каждой стадии гидропереработки	206
	Выводы .....	209
	Список сокращений.....	211
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	213
	Приложения .....	236

## Введение

### Актуальность темы исследования

Создание материалов с иерархической пористостью в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей материаловедения. Благодаря улучшенным транспортным свойствам пористой структуры такие материалы находят широкое применение в качестве сорбентов, носителей для катализаторов, электродов в топливных элементах, биокерамических имплантов, систем для целевой доставки лекарств. Темплатный (шаблонный) метод приготовления иерархически пористых материалов выделяется среди других подходов к созданию иерархических структур своей простотой, универсальностью по отношению к используемым предшественникам и возможностью строго контролировать текстурные характеристики и, как следствие, механическую прочность получаемого материала. В настоящей работе было отдано предпочтение использованию полимерных микросфер в качестве удаляемого темплата благодаря недорогому и легко масштабируемому способу их синтеза, а также возможности точно задавать диаметр частиц в диапазоне от 50 нм до 1000 нм. Стоит подчеркнуть, что моодисперсные полимерные микросферы с различными функциональными группами и размером до 5 мкм сами по себе являются ценным объектом исследования, поскольку используются в качестве носителей для псевдогомогенных катализаторов и в биомедицинских приложениях, например, в иммунодиагностике.

Применение иерархически пористых материалов особенно востребовано в процессах, сопровождающихся ускоренной блокировкой пористой структуры сорбента или катализатора. Падение удельной поверхности и объема пор катализатора за счет углеродных отложений является одной из ключевых проблем в каталитической гидропереработке тяжелых углеводородов – чрезвычайно актуальном процессе для российской нефтеперерабатывающей промышленности. В нашей стране ежегодно извлекается до полумиллиарда тонн углеводородов, в том числе тяжелых, однако глубина их переработки составляет порядка 70%, в то время как в США эта величина достигает 95%. Вовлечение тяжелой нефти и остатков в гидропереработку на более активных и стабильных иерархически пористых катализаторах позволит увеличить выход более легких фракций, а также сделать сырье пригодным для дальнейших процессов облагораживания.

Деактивация пористой структуры сорбентов имеет иную природу – например, при поглощении  $\text{CO}_2$  сорбентом на основе оксида кальция происходит формирование фазы  $\text{CaCO}_3$  с удвоенным молярным объемом, что приводит к блокировке значительной доли пор и спеканию материала в последующих адсорбционно-десорбционных циклах. Создание стабильной

иерархической текстуры позволяет предотвратить «зарастание» транспортных каналов и тем самым повысить емкость и срок службы таких сорбентов.

### **Степень разработанности темы исследования**

Методы создания материалов с иерархической пористостью активно развиваются начиная с 90-х годов прошлого столетия для множества типов предшественников – солей, гидроксидов, оксидов, алкоксидов металлов. Однако, литературные источники в основном фокусируются на физико-химических основах приготовления таких структур в сугубо лабораторных условиях в количестве 0,5-1,0 г, и мало внимания уделяют проблемам масштабирования этого подхода. В настоящей работе были предприняты попытки оценить перспективность темплатного метода с использованием полимерных микросфер для более масштабного (5-20 г) приготовления материалов с *упорядоченной* системой макропор, а также предложены способы упрощения этого подхода, пригодные для промышленного производства сорбентов и катализаторов с *неупорядоченной* системой макропор.

Поскольку в России до недавнего времени отсутствовали промышленно-реализованные каталитические процессы гидропереработки тяжелых углеводородов, на базе российских научных институтов не проводили изучение и разработку соответствующих катализаторов. В настоящее время зарубежные компании проводят активное изучение и внедрение подобных материалов, детальная информация о которых, однако, остается предметом «ноу-хау». Результаты, полученные в данной работе, помогут восполнить пробел в этой области и обеспечить хороший задел для дальнейшей разработки таких катализаторов.

### **Цели и задачи**

Цель работы состоит в разработке методов синтеза полимерных микросфер различного диаметра и методов приготовления иерархически пористых материалов с их использованием, а также апробации полученных материалов в каталитических и адсорбционных приложениях.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Синтез моодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром в диапазоне от 0,5 до 5 мкм методом дисперсионной полимеризации;
2. Синтез моодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром в диапазоне от 50 до 1000 нм и различными функциональными группами ( $-\text{SO}_4^-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}(\text{NH})\text{NH}_3^+$ ) методом эмульсионной полимеризации;

3. Приготовление и характеристика иерархически пористых оксидов  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$  с упорядоченной системой макропор темплатным методом с использованием полимерных микросфер;
4. Приготовление и характеристика гранулированных иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор на основе  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ , природных минералов (сепиолит, алюмосиликат) с заданными текстурными характеристиками: удельный общий объем пор до  $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , доля макропор до 50%, размер макропор от 100 нм до 10 мкм;
5. Исследование свойств полученных темплатным методом образцов  $CaO$  во множественных циклах адсорбции/десорбции  $CO_2$ ;
6. Исследование свойств катализаторов, нанесенных на иерархически пористые образцы  $Al_2O_3$ , в процессах гидропереработки тяжелой нефти.
7. Апробация полученных полимерных микросфер в биомедицинских приложениях: исследовании проникающей способности аэрозолей из микросфер различного диаметра в органы мышей и использование полимерных микросфер в качестве основы для иммунодиагностических тест-систем.

### **Научная новизна**

В ходе работы разработаны оригинальные методики получения монодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром и поверхностными группами. Методом ускорительной масс-спектрометрии было впервые проведено исследование проникающей способности  $^{14}C$ -меченных микросфер в качестве модельных аэрозольных частиц в органы мышей в естественных условиях воздействия.

Впервые предложена простая методика получения  $CaO$  сорбентов с развитой макропористой текстурой и плотными кристаллическими стенками, обеспечивающими более высокую емкость, скорость регенерации и стабильность в циклах адсорбции/десорбции  $CO_2$ .

Впервые разработана методика приготовления гранулированных носителей на основе  $Al_2O_3$  с узким распределением сферических макропор по размерам, позволяющая точно регулировать текстуру и механическую прочность материала.

Впервые показана улучшенная активность и стабильность катализаторов на основе полученного иерархически пористого  $Al_2O_3$  в гидропереработке тяжелой нефти в условиях, близких к промышленным.

## **Практическая значимость работы**

Предложенные методики приготовления полимерных темплатов и иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор имеют высокий потенциал для реализации в промышленности. Полученные в данной работе результаты будут особенно полезны для создания иерархически пористых носителей для катализаторов гидропереработки тяжелой нефти в неподвижном слое. Использование таких катализаторов позволит увеличить глубину переработки сырья без значительных капитальных затрат и изменения технологической схемы процесса.

Представленная методика получения иерархически пористого СаО может быть использована для приготовления регенерируемых сорбентов, используемых в наркозной технике в медицине, а также в системах коллективного и индивидуального жизнеобеспечения.

Также на российском рынке существует потребность в монодисперсных полимерных микросферах с размерами от 100 нм до 5 мкм и различными (преимущественно, карбоксильными) функциональными группами на поверхности. Указанные частицы составляют основу для иммунодиагностических наборов, с помощью которых проводится исследование крови на маркеры различных заболеваний, однако производители вынуждены закупать их за рубежом по завышенной цене. Разработанные в данной работе методики синтеза полимерных микросфер могут быть реализованы на практике либо использованы для дальнейших исследований в этом направлении.

## **Методология и методы исследования**

Методология исследования включает в себя этапы синтеза суспензий полимерных микросфер различного диаметра и приготовления иерархически пористых материалов из различных предшественников (алкоксиды, соли, гидратированные оксиды, природные минералы) с использованием микросфер в качестве темплата. Все полученные образцы были охарактеризованы с помощью стандартизованных методов на современном оборудовании.

Полимерные микросферы были изучены методами лазерной дифракции, динамического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии. Полученные иерархические оксиды исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрического анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией. Для изучения физико-химических свойств нанесенных иерархически пористых катализаторов гидропереработки тяжелой нефти также



использовали методы гелиевой пикнометрии, термопрограммируемой десорбции аммиака, ИК-Фурье спектроскопии с CO и CDCl<sub>3</sub> зондом, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и EXAFS-спектроскопии.

### **Личный вклад автора**

Автор участвовала в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводила эксперименты по приготовлению полимерных микросфер, иерархически пористых материалов, нанесенных катализаторов гидропереработки тяжелой нефти. Также автор принимала участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, представляла полученные результаты в форме устных докладов и осуществляла подготовку статей к публикации в научных журналах, рекомендованных ВАК.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методы синтеза моодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром и поверхностными группами;
2. Методика приготовления оксидов ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с упорядоченной системой макропор;
3. Методика приготовления стабильных к спеканию CaO сорбентов с развитой макропористой текстурой и плотными кристаллическими стенками;
4. Методика приготовления гранулированных носителей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с узким распределением сферических макропор по размерам, позволяющая точно регулировать текстуру и механическую прочность материала;
5. Влияние текстуры иерархически пористых катализаторов на активность и стабильность в гидропереработке тяжелой нефти в условиях, близких к промышленным.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность представленных экспериментальных результатов основывается на использовании современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики исследуемых материалов и проведения каталитических и сорбционных экспериментов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными. О значимости основных результатов работы также говорит публикация 8 статей в рецензируемых международных журналах, 1 обзора в рецензируемом переводном российском журнале и 4 патентов, а также представление автором результатов работы в качестве устных

докладов на 5 международных конференциях: EuropaCat-2017 (Флоренция, Италия), European Aerosol Conference EAC 2016 (Турс, Франция), ISANOF-2015 (Куэрнавака, Мексика), Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” (2016, Новосибирск, Россия), XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering- 2014» (Звенигород, Россия).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка из 273 источников и 42 приложений. Общий объем работы без учета приложений составляет 235 страниц, содержит 90 рисунков и 25 таблиц.

Первая глава представляет собой литературный обзор, который состоит из трех разделов: первый раздел посвящен методам синтеза полимерных микросфер, второй раздел освещает всевозможные способы приготовления иерархически пористых материалов и, наконец, третий раздел описывает особенности катализаторов гидропереработки тяжелой нефти. Во второй главе изложены методики приготовления материалов, протоколы физико-химических методов исследования, описания каталитических, сорбционных и аэрозольных экспериментов. В третьей, четвертой и пятой главе производится описание и обсуждение полученных результатов по темам: синтез монодисперсных полимерных микросфер заданного размера; получение иерархических макропористых материалов темплатным методом и гидропереработка тяжелых углеводородов на иерархически пористых катализаторах, соответственно.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Синтез и применение полимерных микросфер в каталитических и биомедицинских приложениях

Самым простым и распространенным способом получения сферических полимерных частиц в диапазоне размеров от 30 нм до 1 мм считается полимеризация мономера в дисперсионной среде [1]. История появления дисперсионных методов полимеризации тесно связана с производством натуральных каучуков, которые получают из водных суспензий полимеров, т.н. латексов, выделяемых из соков некоторых растений. Идея эмульгирования мономеров в водной среде впервые была предложена немецкой химической и фармацевтической компанией «Байер» еще до Первой мировой войны [2]. Цель компании состояла в получении искусственного каучука из латекса, синтез которого исследователи пытались воспроизвести, руководствуясь принципами построения таких систем в живой природе. Так, на начальных стадиях исследований предпринимались попытки получить натуральные полимеры желатин и альбумин, стабилизированные крахмалом. Эмульсионная полимеризация изопрена, реализованная на предприятиях в 1920х годах, положила начало развитию разнообразных способов гетерогенной полимеризации, однако упоминание о них в течение последующих 20 лет едва ли можно было найти в научных журналах и патентах ввиду строжайшей военной тайны.

После окончания Второй мировой войны эмульсионные и суспензионные методы полимеризации были адаптированы для крупномасштабного производства пластиков – поливинилхлорида (ПВХ), полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС), тефлона и многих других [3]. Растущий рынок полимерных материалов вызвал повышенный интерес к разнообразным методам синтеза полимерных микросфер, что, в свою очередь, подтолкнуло исследователей к применению этих объектов в самых различных областях естественных наук.

#### 1.1.1 Применение полимерных микросфер

Полимерные дисперсии сами по себе стали ценным материалом для получения защитных покрытий, лаков и красок, использующих в качестве основы латексы из поливинилацетата, полиакриламида, производных акриловой кислоты и ее эфиров, полибутадиена, полистирола и др [4]. Особое внимание получили светоотражающие покрытия, полученные с помощью полых полимерных микросфер: благодаря внутренним пустотам частицы более интенсивно рассеивают свет, что делает их прекрасной альтернативой более

дорогостоящим неорганическим светорассеивающим компонентам ( $\text{TiO}_2$ ), которые, помимо этого, могут вызывать деградацию полимера под действием УФ света.

Однако за последние несколько десятилетий полимерные микросферы приобрели наибольшее развитие именно в области биомедицинских приложений. Полимерные частицы с гидрофильными свойствами, высокой пористостью и хорошей способностью к набуханию широко применяются для создания биосовместимых протезов, искусственных тканей, косметики и средств личной гигиены [5]. Особенно интенсивно исследуются полые частицы с проницаемой мембраной, способные инкапсулировать лекарственные препараты для адресной доставки в определенные органы. Для этих целей были созданы нанокапсулы из сополимеров различных акрилатов, метакрилатов, акриламида, альгиновой кислоты, молочных и гликолевых кислот, хитозана, блоксополимеров, полистирола и многих других мономеров [6]. Главной особенностью этих систем является их восприимчивость к внешним факторам среды (рН, Т, ионная сила раствора, электро-магнитные и световые воздействия), определяющим проницаемость оболочки и, соответственно, режим высвобождения искомого лекарственного вещества.

Еще одной обширной областью применения полимерных микросфер является иммунная диагностика, где моодисперсные частицы диаметром 50 нм – 10 мкм используются в качестве носителей для иммобилизованных антител, антигенов, фрагментов ДНК, РНК и т.д. [7]. При взаимодействии частицы с биологической пробой происходит специфическое связывание искомой биологической мишени с функциональной группой микросферы. Это событие можно зарегистрировать как визуально, так и с помощью спектрометра при введении в систему дополнительного флуоресцентного красителя, также селективно взаимодействующего с мишенью. Синтезировав целый набор полимерных микросфер с различными антителами, можно проанализировать биологическую пробу на предмет наличия маркеров сразу множества разных заболеваний. Этот принцип реализуется в иммунодиагностических планшетах, где каждой ячейке соответствуют микросферы с определенным типом антител [8]. Если дополнительно закодировать каждый тип микросфер с помощью нескольких красителей или квантовых точек с непересекающимися диапазонами аналитических сигналов, то становится возможным одновременный анализ смеси всех типов микросфер с помощью проточного цитофлуориметра. Такая модификация, называемая мультиплексной иммунодиагностикой, еще больше увеличивает скорость анализа, что является немаловажным параметром в клинической диагностике [9].

Наблюдаемый в последние десятилетия ажиотаж в применении полимерных микросфер не мог не коснуться и области гетерогенного катализа. Использование полимерных частиц в качестве удаляемых темплатов для создания иерархической текстуры катализатора является популярной областью материаловедения, которой мы коснемся позже, однако в данном разделе автору хотелось бы заострить внимание на перспективах этих материалов в качестве самостоятельных носителей. Вообще, идея использования носителей и катализаторов на основе пористых полимерных матриц возникла еще в 70-80х годах прошлого столетия [10,11]. Такие системы успешно применяются, прежде всего, в качестве альтернативы многим гомогенным катализаторам в тонком органическом синтезе. Полимерная частица или мембрана может сама выступать в качестве катализатора, если имеет в своем составе необходимые функциональные группы – как, например, в случае полиэлектролитов для реакций циклизации олефинов [12]. Каталитически активные центры также можно ковалентно прикрепить к полимеру, основываясь на химических превращениях его поверхностных функциональных групп [13]. Таким способом получают целый ряд иммобилизованных катализаторов, содержащих в качестве активного центра кислотные или основные группы [14], специфические хиральные лиганды, различные комплексы переходных металлов и ферменты [15] (Рисунок 1). Наконец, внутренняя и внешняя поверхность полимера может служить носителем для наночастиц благородных металлов, широко применяемых в органическом синтезе для всевозможных реакций восстановления и формирования С-С связи [16].

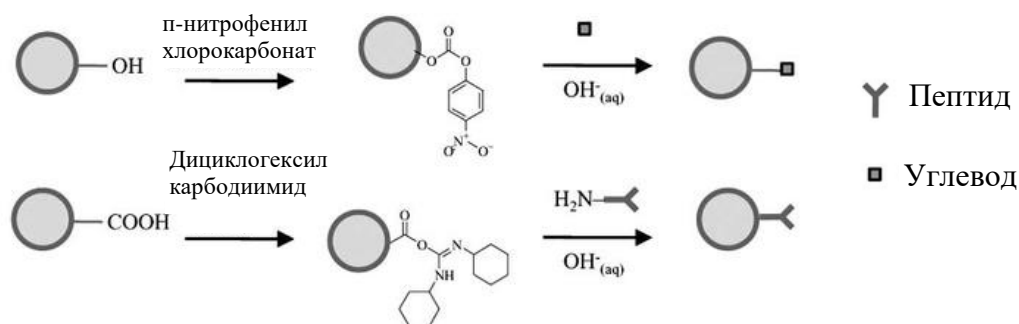


Рисунок 1 – Схематический пример иммобилизации биологически активных функциональных групп на поверхности полимерных микросфер [17]

Как и в случае традиционных неорганических носителей в катализе, пористая структура полимера во многом определяет селективность и глубину протекания каталитической реакции. Для уменьшения влияния диффузии реагентов и продуктов в тонком органическом синтезе предложено использовать дисперсии полимерных микросфер с размерами в диапазоне 0,1-10,0 мкм, что позволяет значительно повысить внешнюю поверхность катализатора и приблизить

его свойства к гомогенному аналогу (т.н. квази-гомогенный катализ) [18]. Для создания дополнительной пористости в процессе синтеза полимерных микросфер добавляют сшивающие и порообразующие агенты, которые позволяют получать частицы с удельной поверхностью до  $940 \text{ м}^2/\text{г}$  [19]. Полые полимерные частицы с проницаемой мембраной активно исследуются в качестве «нанореакторов», в которых можно осуществлять разнообразные каталитические превращения с высокой селективностью [20,21] (Рисунок 2).

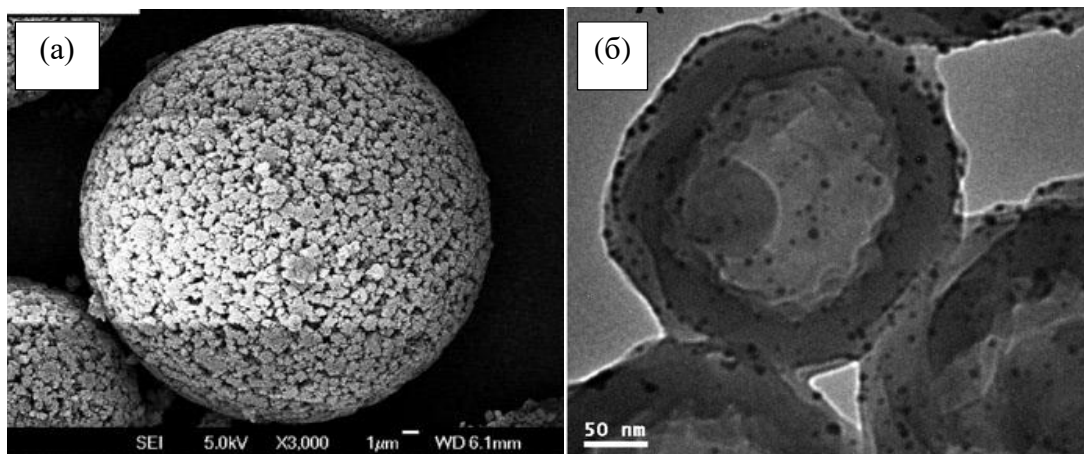


Рисунок 2 – Снимок СЭМ высокопористой полимерной микросферы, полученной в работе [19] (а) и снимок ПЭМ нанореактора из полый полимерной микросферы с иммобилизованными частицами золота для аэробного окисления спиртов [20] (б)

Таким образом, полимерные микросферы не только являются весьма популярным объектом исследования в химии полимеров на протяжении нескольких десятков лет, но и продолжают находить новые перспективные области применения на стыке наук о материалах, биотехнологии и катализа. В данном обзоре мы более подробно остановимся на главных принципах получения полимерных микросфер различного диаметра методом радикальной полимеризации, а также обсудим основные факторы, влияющие на размер и коэффициент полидисперсности частиц.

### 1.1.2 Общие положения радикальной полимеризации

Прежде чем приступить к обсуждению конкретных механизмов получения суспензий полимерных частиц, кратко перечислим основные стадии радикальной полимеризации, поскольку они имеют место во всех методах синтеза новых полимерных материалов.

Основополагающими стадиями любой радикальной полимеризации являются разложение инициатора I (термическая, фото- или радиогенерация радикалов), инициирование цепи с образованием радикальной частицы  $R\cdot$ , рост цепи за счет присоединения мономера M и

терминация (Таблица 1). Ниже приведена система кинетических уравнений (1)-(3), описывающих простейший стационарный процесс, когда скорость генерации радикалов  $R\cdot$  совпадает со скоростью терминации [22]. Фактор эффективности разложения инициатора  $f$  отражает долю инициатора, идущего на целевую реакцию (1) помимо реакций спонтанной терминации радикалов в сольватной «клетке» или взаимодействием со стенкой реактора, растворителем и т.д. Терминация, помимо рекомбинации олигомерных радикалов (3), может включать в себя реакции диспропорционирования (3'), переноса цепи с образованием неактивного радикала и т.д.

Таблица 1 – Краткая кинетическая схема полимеризации

$I_2 \rightarrow 2I$ $I + M \rightarrow R\cdot$	$R_i = \frac{d[R]}{dt} = 2k_d f [I]$	(1) зарождение цепи
$R\cdot + M \rightarrow R_n\cdot$	$R_p = k_p [M][R\cdot]$	(2) рост цепи
$R_n\cdot + R_n\cdot \rightarrow R_{2n}$	$R_t = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_t [R\cdot]^2$	(3) терминация рекомбинацией
$R_n\cdot + \cdot CH_2-CH_2R \rightarrow R_nH +$ $CH_2=CHR$		(3') терминация диспропорционированием

Отношение скорости роста цепи  $R_p$  (2) к скорости инициации  $R_i$  (1) определяет кинетическую (динамическую) длину цепи полимера  $\nu$  с учетом равенства  $R_i = R_t$ :

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M][R\cdot]}{2fk_t [I]} = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad (4)$$

В отсутствие переноса цепи, средняя степень полимеризации  $P_n$  конечного продукта будет тождественно равна  $\nu$  в случае терминации диспропорционированием (3'), и  $2\nu$  в случае рекомбинации двух равных полимерных радикалов (3). В общем случае можно записать  $P_n$ , используя вклад от процессов диспропорционирования  $\delta$  (5):

$$P_n = \frac{2}{1+\delta} \nu \quad (5)$$

Особое внимание следует уделить реакциям переноса радикальной цепи на другой мономер, молекулу растворителя или стабилизатора, поскольку они во многом определяют конверсию, длину цепи и, следовательно, морфологию искомого продукта. Одним из часто встречающихся переносов в полимерной технологии является взаимодействие органических

радикалов с молекулой кислорода с образованием неактивного радикала и обрывом материальной цепи.

Таким образом, выражение для средней степени полимеризации может быть расширено до уравнения (6) с учетом переноса цепи на мономер  $C_M$ , растворитель  $C_S$ , инициатор  $C_I$ , полимер  $C_P$  и специальный агент для переноса  $C_T$ . Константы переноса цепи  $C_j$  ( $j = M, S, I, P, T$ ) определяются как отношение кинетических констант реакции переноса  $k_{tr}^j$  к константе скорости продолжения цепи  $k_p$ , причем их увеличение ведет к падению средней длины цепи полимера.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{2k_{t,d} + k_{t,c}}{k_p^2[M]^2} R_p + C_M + C_S \frac{S}{M} + C_I \frac{I}{M} + C_P \frac{P}{M} + C_T \frac{T}{M} \quad (6)$$

$$C_M = \frac{k_{tr}^M}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr}^S}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr}^I}{k_p}, \quad C_P = \frac{k_{tr}^P}{k_p}, \quad C_T = \frac{k_{tr}^T}{k_p}$$

Реакции полимеризации, как правило, протекают со значительным уменьшением энтропии ( $\Delta S = -100-120$  Дж/моль·К). Чтобы компенсировать этот эффект, в самопроизвольном процессе происходит выделение большого количества тепла ( $\Delta H = -10-100$  кДж/моль) [23]. Высокий тепловой эффект является серьезной проблемой в *объемной* полимеризации, поскольку зачастую приводит к локальным перегревам и ухудшению качества продуктов. В дисперсионных технологиях отвод тепла является более эффективным и потому реже учитывается в термодинамическом и кинетическом рассмотрении процесса.

На сегодняшний день наиболее распространенные способы получения полимерных частиц разделяют на *суспензионную, эмульсионную и дисперсионную* полимеризацию, причем термин «дисперсионная» теперь используется в более узком смысле [1]. Физико-химические основы этих процессов будут детально рассмотрены в следующем разделе.

### 1.1.3 Суспензионная полимеризация

Данный способ исторически стал первой разновидностью гетерогенной радикальной полимеризации, суть которой заключается в следующем: мономер и растворимый в нем инициатор, несмешивающиеся с дисперсионной средой, подвергаются механическому диспергированию путем интенсивного перемешивания и добавления эмульгатора/стабилизатора [1]. Иницирование полимеризации происходит за счет термического либо фотоиндуцированного распада молекулы инициатора в капле мономера. Поскольку инициатор хорошо растворим в мономере и нерастворим в дисперсионной среде, капля эмульсии служит своеобразным «микрореактором» для протекания объемной



полимеризации. Таким образом, стадии зарождения, роста, переноса и завершения цепи происходят в ограниченном объеме капли. Следовательно, свойства конечных полимерных частиц будут главным образом зависеть от макрокинетических параметров – вязкости, количества поверхностно-активных добавок, скорости и характера перемешивания, а также от параметров используемого реактора.

Ключевые параметры суспензионной полимеризации, влияющие на средний размер конечных полимерных частиц  $d$ , можно объединить в следующем эмпирическом уравнении:

$$d \sim k \frac{D_v v_d R \varepsilon}{D_s v_m C_s N} \quad (7)$$

где  $k$  – константа, характеризующая параметры реактора,  $D_v$  – диаметр сосуда,  $D_s$  – диаметр мешалки,  $R$  – объемное отношение мономера к дисперсионной среде,  $N$  – скорость (мощность) перемешивания,  $v_d$  – вязкость фазы мономера,  $v_m$  – вязкость дисперсионной среды,  $\varepsilon$  – межфазное натяжение на границе мономер/среда,  $C_s$  – концентрация стабилизатора.

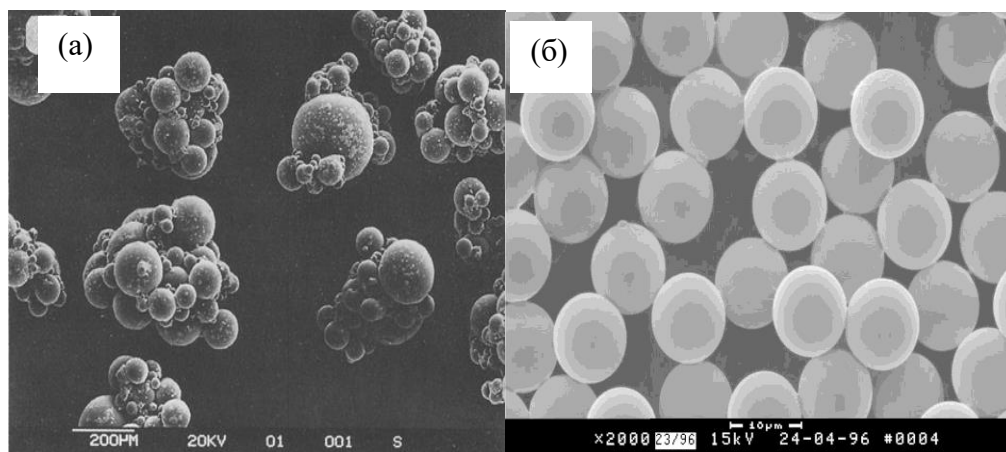


Рисунок 3 – Снимки типичных продуктов суспензионной полимеризации стирола в условиях недостатка эмульгатора (а) и при достаточном количестве эмульгатора (б) [1]

Суспензионная полимеризация, в основном, применяется для получения крупных полимерных частиц диаметром порядка 10 мкм – 1 мм, при этом распределение частиц по размерам существенно зависит от стабилизации эмульсии в течение реакции (Рисунок 3). Получение с помощью данного метода частиц с меньшим диаметром весьма затруднительно за счет протекания процессов, ассоциированных с эмульсионным механизмом полимеризации, что приводит к полидисперсному конечному продукту. Однако, с использованием специальных технических приспособлений (например, ультразвука высокой мощности либо мембранных диспергаторов), позволяющих уменьшить размер капель эмульсии до 50 нм - 1 мкм, стало возможным получение латексов с меньшим размером частиц [24,25]. Стоит отметить, что такие

миниэмульсии сильно неустойчивы и требуют обязательного присутствия одного или нескольких стабилизаторов в капле: анионного ПАВ (додецилсульфат натрия), низшего спирта или углеводорода [26]. Будучи диспергированной с использованием надлежащих ПАВ и добавок, миниэмульсия может оставаться стабильной вплоть до нескольких дней. В условиях суспензионной полимеризации такая система дает моодисперсные полимерные частицы размером менее 1 мкм, однако в промышленности такой подход не нашел широкого применения ввиду трудоемкости процесса.

#### 1.1.4 Эмульсионная полимеризация

Данный вид полимеризации является классическим способом получения коллоидов и суспензий полимерных частиц диаметром 50-1000 нм [27] (Рисунок 4). В традиционном варианте слаборастворимый или нерастворимый в воде мономер смешивается с дисперсионной средой с образованием эмульсии, в то время как инициатор растворяется в дисперсионной среде, где и происходит зарождение полимеризации. Стабильность эмульсии поддерживается интенсивным перемешиванием и присутствием эмульгатора, таким образом удается получить стабильные эмульсии с диаметром капель порядка 1-10 мкм и объемным соотношением мономер/вода 0,1-0,5. В качестве мономера обычно используют виниловые мономеры (стирол, метилметакрилат, винилацетат), в качестве инициатора в большинстве случаев – водорастворимые персульфаты. В роли стабилизатора эмульсии чаще всего выступают анионные ПАВ (додецилсульфат, стеарат, олеат натрия) или неионные ПАВ (марки Triton X-100, Twin 20) [28].

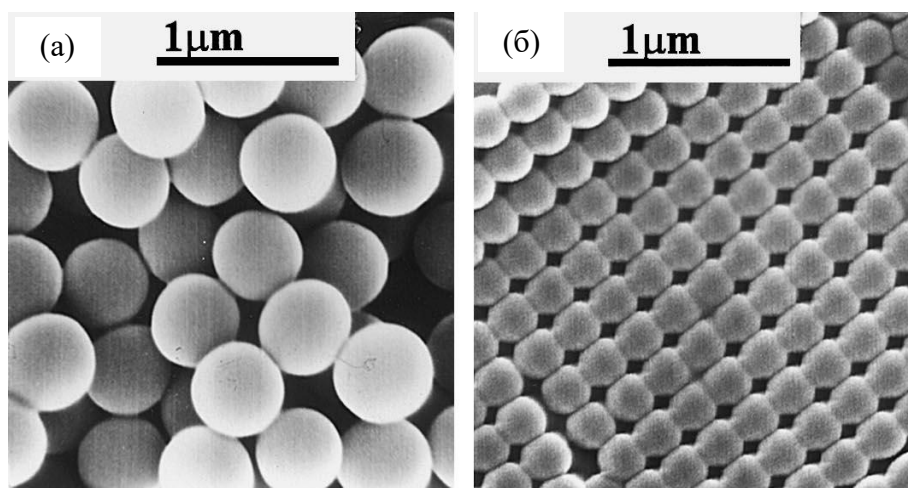


Рисунок 4 – Типичные снимки СЭМ полимерных микросфер, полученных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации в системе стирол/персульфат калия/вода [28]

Итак, эмульсионную полимеризацию проводят при повышенных температурах 40-90 °С, при этом некоторая малая часть мономера переходит из капель и мицелл в водную среду, где реагирует с радикалами инициатора с образованием поверхностно-активного олигомерного радикала. Такие радикалы проявляют тенденцию включаться в уже существующие мицеллы эмульгатора либо собираться в собственные мицеллы при достижении некоторой критической длины и концентрации. Так или иначе, в дисперсионной среде появляется множество стабилизированных поверхностным зарядом первичных частиц, которые впоследствии становятся ядрами полимеризации будущей частицы полимера. Концентрация ядер полимеризации в данном процессе определяется, главным образом, количеством мицелл эмульгатора и скоростью зарождения цепи, т.е. скоростью распада инициатора. Первичные ядра постепенно увеличиваются в размере за счет поглощения других радикалов и мономера. Поскольку при увеличении размера происходит существенное снижение поверхностного заряда, мицеллы начинают коагулировать до тех пор, пока поверхностная плотность заряда новых частиц не станет достаточной для появления электростатического барьера [29,30].

Интересно, что эмульсионная полимеризация позволяет получать небольшие и монодисперсные полимерные частицы даже в отсутствие эмульгатора [31,32]. Так называемая безэмульгаторная эмульсионная полимеризация дает относительно чистый и стабильный продукт без нежелательных примесей поверхностно-активных веществ. Рассмотрим более детально механизм такой полимеризации на примере наиболее популярной системы стирол-персульфат калия-вода (Рисунок 5). Первая особенность, которая отличает этот процесс от эмульгаторного – существенно меньшее количество первичных частиц на ранних стадиях полимеризации [33]. Зарождение цепи, как и в предыдущем случае, происходит в водной среде. Методами жидкостной хроматографии и с помощью теоретического моделирования кинетики полимеризации [31] показано, что уже на первых минутах реакции гибель радикалов протекает очень интенсивно и в водном растворе появляются олигомеры со степенью полимеризации  $\sim 7$  молекул на частицу. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) таких поверхностно-активных олигомеров и радикалов будет подчиняться уравнению:

$$\text{ККМ} = C_0 \exp(-D_0 j), \quad (8)$$

где  $j$  – длина цепи,  $C_0$  – эмпирическая константа, отражающая растворимость инициаторной группы в дисперсионной среде, и  $D_0$  – константа, учитывающая гидрофобность полимерной цепи. Это означает, что по мере роста олигомерные радикалы достигают некоторой критической длины цепи, выше которой происходит образование мицелл. Структура

первичных частиц такова, что на 1 мицеллу в среднем приходится 50-150 олигомеров, и размер ее не превышает 5 нм.

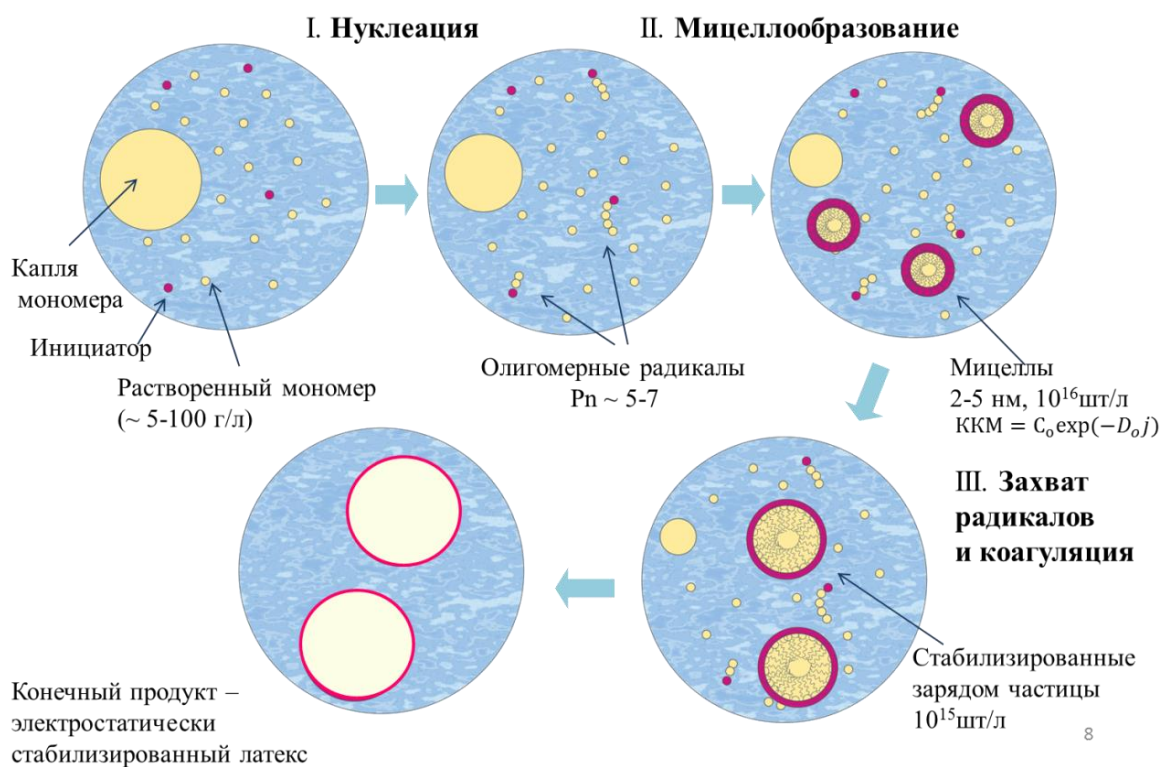


Рисунок 5 – Упрощенный механизм эмульсионной полимеризации

В отличие от традиционного эмульгаторного варианта, в этом способе полимеризации концентрация олигомеров в растворе стремительно увеличивается с течением времени, что приводит к уменьшению критической длины цепи, необходимой для начала мицеллообразования. По окончании стадии зарождения концентрация поверхностно-активных олигомеров выходит на стационар. Согласно авторам [31], это происходит за счет увеличения вклада захвата свободных радикалов первичными мицеллоподобными частицами, которые к концу стадии зарождения достигают максимума своей концентрации  $\sim 10^{16}$  шт/л. Высокий поверхностный заряд первичных ядер начинает снижаться при поглощении олигомеров и мономеров из водной среды, что приводит к коагуляции частиц, вклад которой возрастает более чем на 2 порядка при переходе от стадии зарождения к стадии роста частиц. Вследствие этого наблюдается возрастание заряда поверхности и резкое увеличение размеров частиц, при этом общая их концентрация падает практически на порядок. Увеличение внешней поверхности частиц, в свою очередь, еще больше способствует захвату олигомерных радикалов до исчерпания мономера.

Вышеописанные этапы полимеризации можно довольно легко зафиксировать визуально в течение первых 5-15 мин на примере безэмульгаторной полимеризации стирола в присутствии персульфата калия. В первые 5 мин появляется голубоватая опалесцирующая окраска коллоида, свидетельствующая о появлении мелких первичных частиц (стадия зарождения), затем коллоид начинает стремительно белеть, что указывает на увеличение размера частиц за счет поглощения радикалов и возрастающего вклада коагуляции (стадия роста и коагуляции). По окончании 10-15 мин, как правило, наблюдается непрозрачная молочно-белая суспензия из достаточно крупных и стабильных полимерных «шариков» диаметра более 100 нм, которые продолжают расти до исчерпания мономера.

### 1.1.5 Дисперсионная полимеризация

Дисперсионный метод покрывает диапазон размеров сферических частиц 0,5-10,0 мкм, который трудно получить в условиях эмульсионной и суспензионной полимеризации (Рисунок 6). В этом подходе и мономер, и инициатор полностью растворимы в дисперсионной среде со стабилизатором, в то время как полимерный продукт нерастворим в условиях полимеризации и образует отдельную твердую фазу в виде полимерных частиц. Механизм этого процесса значительно отличается от такового для эмульсионной полимеризации [34].

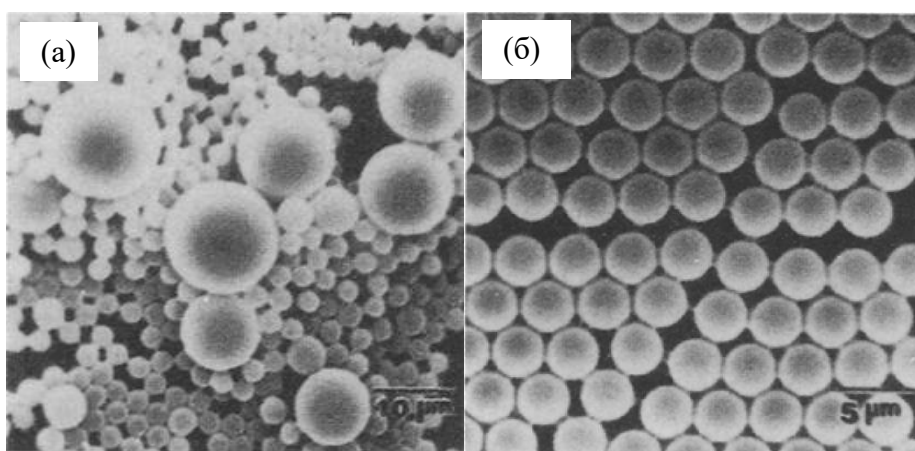


Рисунок 6 – Типичный продукт дисперсионной полимеризации стирола в этаноле со стабилизатором ПВП (а) и с ПВП и цетиловым спиртом (б) <sup>[1]</sup>

Исходя из начальных условий, очевидно, что зарождение цепи происходит в гомогенном растворе. Растущие радикалы и претерпевшие терминацию олигомеры достигают некоторой критической длины цепи, при которой начинается образование зародышей будущих частиц. Критическая длина цепи, главным образом, зависит от растворяющей способности дисперсионной среды по отношению к получаемому полимеру и составляет несколько десятков звеньев (>30 для стирола в этаноле, >90 для стирола в метилгидроксиэтаноле и т.п.), что

существенно больше аналогичной величины для эмульсионной полимеризации (~5-7 для стирола в воде). Образованные ядра также имеют малый размер ~20 нм, однако, в отличие от зародышей эмульсионной полимеризации, они не несут практически никакого заряда и стремительно коалесцируют и формируют неплотные агрегаты с включениями молекул растворителя и стабилизатора с размером > 200 нм до тех пор, пока не достигнут достаточной устойчивости [35]. Полученные частицы, в свою очередь, продолжают расти путем захвата олигомеров, мономера и радикалов из дисперсионной среды (Рисунок 7).

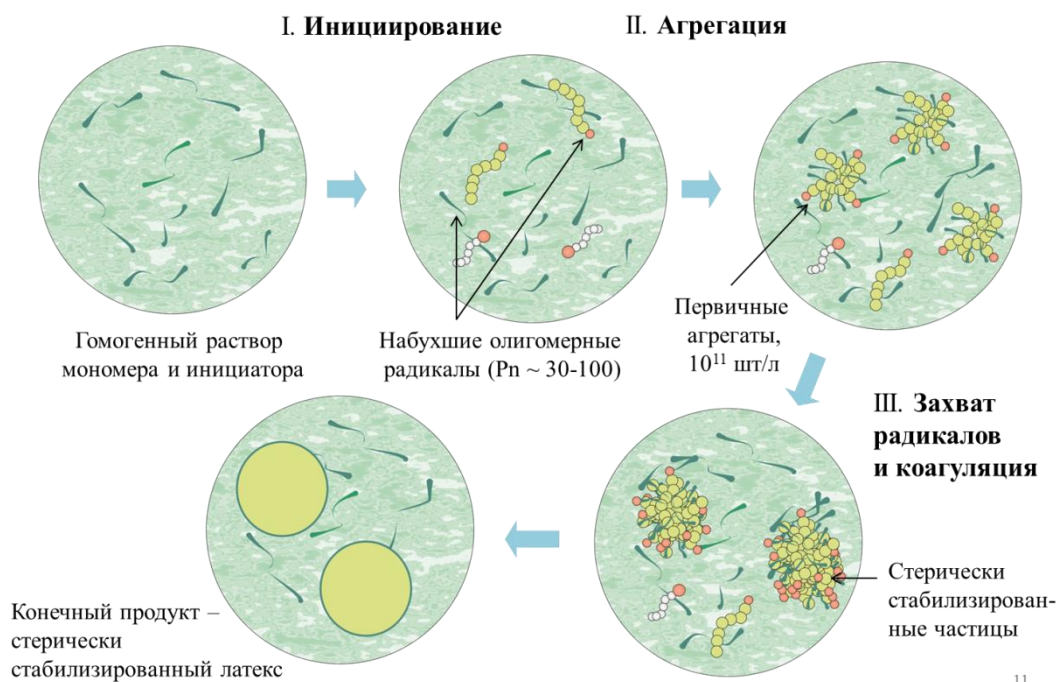


Рисунок 7 – Упрощенный механизм дисперсионной полимеризации

Показано, что в более полярной среде низкомолекулярных спиртов, фторированных спиртов [36] и водно-спиртовых растворов [37–39] происходит быстрое образование первичных полистирольных ядер, которое в конечном итоге приводит к формированию относительно маленьких частиц 1-2 мкм с узким распределением по размерам. Напротив, дисперсионная среда с лучшей растворяющей способностью по отношению к полимеру (согласно параметру растворимости Гильдебранда) дает возможность получать более крупные частицы 3-5 мкм в диаметре, хотя и с менее узким распределением по размерам. Такая закономерность наблюдается для систем, содержащих в качестве соразтворителя бутанол [40], 2-метоксиэтанол [41], толуол [42], тетрагидрофуран и диметоксиэтан [43]. Стоит отметить, что и сам мономер также является компонентом среды, улучшающим ее растворяющую способность по отношению к полимеру, а потому композиции с большим содержанием мономера (до 30-40 вес. %) тоже позволяют получать микросферы > 3 мкм в диаметре [44].

Особую роль в стерической стабилизации частиц играют высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (поливиниловый спирт [45], поливинилпирролидон [46], полиоксиэтилены [47], производные целлюлозы [45], четвертичные аммониевые основания [45]), которые не просто сорбируются на поверхности частиц с образованием пленки 10-15 нм, но и ковалентно связываются с олигомерными радикалами за счет реакции переноса цепи [40]. Считается, что недостаточное содержание стабилизатора (< 5-10 г/л), как правило, приводит к неконтролируемой агрегации, полимодальному распределению по размерам и несферической морфологии частиц, в то время как высокая концентрация стабилизатора ведет к формированию моодисперсных частиц меньшего размера. При прочих равных условиях синтеза, стабилизаторы с меньшим молекулярным весом дают возможность получать более крупные микросферы [40].

Вследствие перечисленных факторов, максимальное количество ядер в дисперсионной полимеризации оказывается на 5 порядков меньше, чем в эмульсионной, что ведет к образованию более крупных частиц. Ниже приведена оценка степени полимеризации  $P_n$  (9) в типичной системе стирол/этанол/бензоил пероксид/гидроксипропилцеллюлоза с указанием вклада различных реакций [40]:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{(fk_t k_d [I])^{1/2}}{k_p [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{HPC} \frac{[HPC]}{[M]} \quad (9)$$

Обратная средняя степень полимеризации (длина цепи)	Кинетическая длина цепи	Перенос цепи на мономер	Перенос цепи на инициатор	Перенос цепи на растворитель	Перенос цепи на стабилизатор
	59%	0,5%	21%	19%	0,5%

Показано, что помимо кинетического фактора (59%) большой вклад в рост полимерной цепи имеют реакции переноса цепи на инициатор (21%) и молекулы растворителя (19%). Перенос цепи на эмульгатор может показаться незначительным (0,5%) согласно теоретическому моделированию. Однако при более внимательном рассмотрении оказывается, что ковалентное связывание одной молекулы стабилизатора на 200 молекул стирола создает стерический барьер, достаточный для стабилизации конечной полимерной частицы, состоящей из  $10^4$ - $10^6$  таких звеньев. Локус полимеризации находится, преимущественно, в растворе и, в отличие от эмульсионной полимеризации, переходит внутрь растущей частицы уже на последних стадиях процесса. Таким образом, в дисперсионном методе частицы имеют на 1-2 порядка меньшую молекулярную массу ( $10^4$ - $10^5$  Да) и меньшую плотность за счет наличия молекул растворителя из сольватной оболочки полимерных звеньев. Экспериментально

наблюдают следующую корреляцию: чем больше размер микросферы, тем меньше средний молекулярный вес составляющих ее полимерных цепей [40].

Хотя дисперсионная полимеризация стала активно изучаться еще с 70х годов прошлого столетия [48], многие исследователи отмечают, что получение монодисперсных микросфер с диаметром  $> 3$  мкм все еще сопряжено с рядом трудностей. Отмечается сложность воспроизведения многих рецептов [41], существенная зависимость свойств конечного продукта от содержания небольших количеств воды в используемых растворителях [49], низкие конверсии и широкое распределение частиц по размерам. По этой причине для синтеза столь востребованных в биотехнологии микросфер диаметра более 3 мкм исследователи зачастую прибегают к многостадийным методикам, речь о которых пойдет ниже.

### **1.1.6 «Засевная» полимеризация и методы «набухания»**

Монодисперсные частицы, полученные эмульсионной полимеризацией, можно значительно увеличить в размере с помощью схожих по механизму, но отличающихся техническими деталями методик *«засевной» полимеризации* и *«набухания» полимера*. В обоих вариантах схема синтеза включает диспергирование заранее приготовленной суспензии микросфер с эмульсией мономера и последующую полимеризацию при температуре 60-80°C.

В случае, если диффузия мономера внутрь полимерного ядра ограничена, в результате полимеризации может быть сформирована дополнительная полимерная оболочка [33,50]. Процесс приготовления полимерных частиц типа «ядро-оболочка» был впервые изучен в работах Vanderhoff и др. [51] и на сегодняшний день называется последовательной «засевной» полимеризацией. В данном случае локусом полимеризации служит приповерхностный слой полимерных частиц («семян»), которые захватывают мономер и олигомерные радикалы из дисперсионной среды. Для сохранения узкого распределения частиц по размерам необходимо подавлять зародышеобразование в растворителе, что накладывает ограничение на количество вводимого мономера и, соответственно, толщину образуемой оболочки. Таким образом, для увеличения размера частиц с 1 до 2 мкм с помощью данного метода потребуется не менее 3 последовательных стадий синтеза [52]. Тем не менее, указанный способ является чрезвычайно полезным для функционализации микросфер различными группами – карбоксильными, галогенидными, гидроксильными, альдегидными, глицидильными, амидными и многими другими – с использованием соответствующих виниловых сомономеров [41,53].

Ugelstad и др. [54] в своих работах отметили, что в определенных условиях диспергирования латекса с мономером микросферы могут довольно существенно «набухать»,



увеличиваясь в размерах в несколько раз. Сперва полимерные частицы приводили в контакт с низкомолекулярным углеводородным [55] или ароматическим [56] растворителем, призванным улучшить способность микросферы к дальнейшему набуханию в десятки раз согласно термодинамическим расчетам. Затем полученные частицы снова подвергали набуханию в эмульсии мономера и последующей полимеризации при температуре 50-70°C с гидрофильным или гидрофобным инициатором. Данная методика была успешно использована для приготовления высоко монодисперсных частиц размером 5-20 мкм [48].

Другая разновидность этого способа, именуемая «методом динамического набухания», была предложена в работе М. Okubo и др. [57] для получения частиц 8-13 мкм в диаметре. В этом варианте набухание микросфер смесью мономера и инициатора происходит в водно-спиртовом растворе и сопровождается постепенным добавлением воды на протяжении длительного времени. Заявлено, что в данных условиях частицы могут поглощать мономер в объемном отношении 1:500 и сохранять мономодальное распределение по размерам [58].

Вышеописанные способы довольно часто комбинируют с традиционным методом дисперсионной полимеризации, добавляя избыток мономера в реакционную среду прямо в процессе синтеза. Во избежание вторичного зародышеобразования, мономер стараются вводить в небольшом количестве (не более 1:5 по объему), дискретными порциями [59] и даже по каплям [60]. В данном подходе удастся получить функционализированные микросферы диаметром более 3 мкм, и при этом сохранить достаточно узкое распределение по размерам, характерное для частиц с относительно небольшим диаметром.

### **Обобщающие выводы к разделу 1.1**

Таким образом, полимерные микросферы являются весьма интересным объектом исследования, получившим наибольшую популярность на стыке наук о материалах, биотехнологии и катализе. Указанные материалы находят широкое применение в изготовлении защитных и светоотражающих покрытий, пигментов, наполнителей и косметических средств. Такие частицы также являются особенно востребованными в биотехнологии в качестве носителей для иммунодиагностики и медицине для создания инкапсулированных лекарств, способных высвободить содержимое капсулы в ответ на внешние раздражители. И наконец, полимерные микросферы приобретают все большую популярность в области катализа в качестве носителей для катализаторов тонкого органического синтеза и приготовления гетерогенных катализаторов с улучшенной иерархической текстурой.

Различные механизмы суспензионной, эмульсионной и дисперсионной полимеризации приводят к получению частиц разного размера и молекулярной массы. Процесс суспензионной

полимеризации аналогичен полимеризации в объеме, однако определяется параметрами эмульсии, вследствие чего конечный продукт неоднороден и имеет размер порядка 10 мкм – 1 мм. Эмульсионная полимеризация подразумевает зарождение цепи в дисперсионной среде, а не капле мономера, что позволяет получать более моодисперсные частицы диаметром 50-1000 нм. Количество зародышей на стадии нуклеации в данном механизме определяется концентрацией мицелл из эмульгатора или образованных поверхностно-активных олигомеров, а рост частицы происходит за счет коагуляции и поглощения олигомерных радикалов из дисперсионной среды. В дисперсионной полимеризации возможно получение моодисперсных частиц большего размера 500 нм – 10 мкм ввиду существенного уменьшения числа ядер на стадии нуклеации. Причиной этого является значительно большая критическая длина олигомерной цепи в процессе и более высокая степень коагуляции частиц в силу меньшего электростатического отталкивания.

## 1.2 Обзор методов приготовления иерархических материалов

### 1.2.1 Определение понятия «иерархические материалы»

В настоящее время иерархические материалы являются одной из наиболее популярных и быстро развивающихся областей материаловедения: если в 2000х годах количество статей с ключевым словом «иерархический» едва достигало 100, то в 2017 году число публикаций на эту тему превысило 1500 (Рисунок 8). Благодаря улучшенным транспортным свойствам своей пористой системы эти материалы находят широчайшее применение в качестве катализаторов, сорбентов и мембран [61]. По этой же причине они также становятся популярны и в медицине в качестве систем для доставки лекарств, способных высвобождать препарат с необходимой скоростью, или пористой биокерамики, которая легче приживается при введении в организм [62]. Множество работ свидетельствует о хороших проводящих свойствах некоторых иерархических материалов, которые, наряду с системой макропор, делают их перспективными электродами для литий-ионных батарей и топливных элементов [63]. Уникальные оптические свойства 2D и 3D упорядоченных иерархических материалов дают возможность создания так называемых фотонных кристаллов для последующего конструирования лазеров, волноводов, суперлинз, суперпризм и дисплеев нового поколения [63].

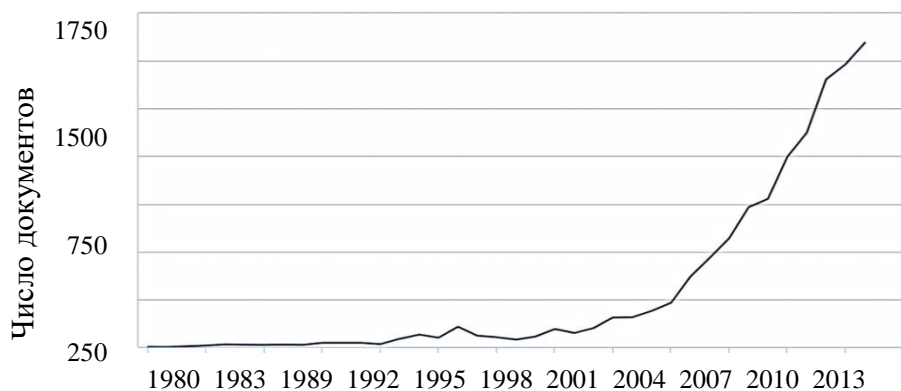


Рисунок 8 – Количество документов с ключевым словом «иерархический» («hierarchical») в области материаловедения с 1970 по 2017 гг согласно базе данных Scopus

В настоящей работе мы сфокусируемся прежде всего на иерархически пористых неорганических материалах, предназначенных для каталитических и сорбционных приложений. Прежде чем приступить к обзору методов получения таких сорбентов и катализаторов, следует определить смысл, который авторы данной работы (а также авторы многих других зарубежных публикаций) вкладывают в понятие «иерархия» применительно к материаловедению. В широком смысле иерархия подразумевает классификацию/ранжирование объекта согласно его

свойствам или назначению. Для того чтобы система могла называться иерархической с точки зрения естественных наук, необходимо выполнение двух критериев [64]:

- 1) элементы системы должны выполнять принципиально разные, но при этом связанные друг с другом функции (например, подвод реагента и химическая реакция);
- 2) масштаб элементов системы должен отличаться на порядки (например, микро- и мезопоры в катализаторе), а количество этих элементов должно быть достаточным для реализации возложенной функции.

Несложно заметить, что второе условие с необходимостью вытекает из первого. В области химии и материаловедения различают *композиционную иерархию* – управляемую организацию атомов, молекул или супрамолекул в сложный объект со множеством функций (например, биомолекулы, упорядоченные сплавы); *структурную иерархию* – комбинацию некоторых макро- и наноэлементов структуры вещества, обуславливающие его высокую прочность или гибкость (например, прочность пористых костей, дерева, керамики); и, наконец, *транспортную иерархию*, определяющую скорость и степень распределения жидкости или газа в пористом материале. В данной работе речь пойдет именно о последнем типе иерархии, в частности – иерархической пористости.

Зачастую иерархическую пористость приписывают материалам с мультимодальным распределением пор по размерам, однако в общем случае употребление этого термина может быть не совсем корректно. К примеру, катализатор с изолированными крупными макропорами не может считаться иерархическим в строгом смысле этого слова, поскольку в данном случае не происходит значительного улучшения в распределении потока. По этой причине особую роль в иерархических материалах играет связность определенного типа пор.

Таким образом, иерархическая пористость предназначена для улучшения распределения газа или жидкости (т.е. снижения диффузионных затруднений) в пористой среде путем создания крупных транспортных ходов, которые разветвляются на множество более мелких каналов для полного охвата объема материала. Также немаловажной является связность транспортных пор между собой. Масштаб пор в иерархическом материале может отличаться на несколько порядков – от нескольких нанометров до сотен микрометров.

### **1.2.2 Методы приготовления иерархически пористых носителей и катализаторов**

Существует великое множество подходов к приготовлению пористых материалов, однако все многообразие способов формирования пор сводится к нескольким базовым механизмам, а именно:

- появление и агрегация зародышей новой фазы, причем характер протекания этих процессов может существенно изменяться под действием определенных ионов и поверхностно-активных веществ;
- локализованный рост новой фазы в условиях ограничения пространства, которое, в свою очередь, создается поверхностью раздела фаз (в эмульсиях, суспензиях, растворах ПАВ);
- изменение объема фазы с образованием пустот под действием фазового перехода (при термообработке);
- частичное удаление некоторого объема уже готового материала с образованием пор (под действием химических агентов, света, потока электронов).

Комбинация перечисленных принципов в сочетании с различными предшественниками порождает огромное количество методик получения пористых (в том числе иерархических) материалов, которые зачастую с трудом поддаются систематизации. Однако в литературе за последние несколько десятков лет прижилась следующая классификация методов приготовления иерархически пористых материалов – это подход «сверху-вниз» (*top-down*), который подразумевает некоторую обработку уже готового пористого образца для создания дополнительных пор, и способ «снизу-вверх» (*bottom-up*), под которым понимают построение иерархической структуры непосредственно во время синтеза материала [64]. О каждой их перечисленных стратегий мы поговорим более детально.

### **Методы приготовления иерархически пористых материалов «сверху-вниз»**

Данный подход, прежде всего, приобрел популярность в нанотехнологии для конструирования пленок полупроводников, в частности – в микроэлектронике для печати микроплат [65]. К нему относятся всевозможные методы литографии (оптической, рентгеновской, электронной, ионной), импринтинга, травления химическими реагентами или плазмой [66]. И хотя указанные способы вполне применимы для получения селективных сорбционных, электропроводящих и фотокаталитических мембран [67], их использование в сорбционно-каталитических приложениях остается ограниченным по причине того, что перечисленные подходы требуют обращения к высокотехнологическому оборудованию, а это делает невозможным многотоннажное производство материалов.

Тем не менее, некоторые технически простые разновидности подхода «сверху-вниз» активно применяются в производстве сорбентов и катализаторов еще с середины прошлого века, а именно – травление исходных материалов кислотами или щелочами для создания дополнительной пористости [68]. Впервые подобная методика стала использоваться по отношению к глинам, на основе которых создавались первые катализаторы крекинга

углеводородов. Обработка минеральными кислотами позволяла не только увеличить размер и объем пор катализатора, но и повысить силу и количество кислотных групп носителя, необходимых для протекания каталитической реакции. Для нужд нефтяной промышленности таким способом до сих пор получают некоторые коммерческие катализаторы на основе монтмориллонита, обработанного минеральными кислотами при 100 °С в течение нескольких часов: К-10 (220-270 м<sup>2</sup>/г), К-30 (330 м<sup>2</sup>/г) и KSF (20-40 м<sup>2</sup>/г) [69].

Неоднородность природных минералов по элементному и фазовому составу может служить хорошей предпосылкой для их селективного травления с образованием пористых структур (Рисунок 9). Типичным примером такого процесса может служить получение макро-мезопористого  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем щелочной обработки (KOH, 90 °С) отожженного минерала каолинита Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>. При высокотемпературной обработке 900-1000 °С каолинит трансформируется в смесь оксидов кремния и алюминия. Оба компонента хорошо растворимы в щелочной среде, однако аморфная фаза SiO<sub>2</sub> подвергается растворению гораздо быстрее, чем кристаллический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что и приводит к формированию материала с дополнительной мезопористой текстурой [70,71]. Селективному травлению могут подвергаться минералы с самыми разнообразными примесями (Ca, Mg, Fe), при этом эффективность процесса определяется концентрацией и типом выбранных кислотных/щелочных агентов, а также температурой и продолжительностью процесса. Примечательно, что относительно «мягкие» условия обработки приводят к многократному увеличению площади поверхности и пористости глинистого материала, в то время как чрезмерно «жесткие» условия ведут к резкому падению удельной поверхности и увеличивают размер мезопор [72].

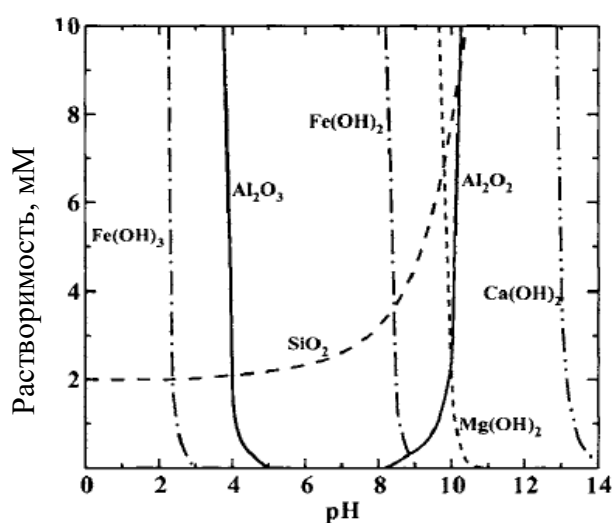
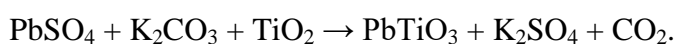
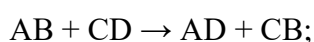


Рисунок 9 – Кривые растворимости некоторых компонентов, входящих в состав глинистых минералов, как функция от pH среды [71]

Нельзя не упомянуть широко используемые в промышленности методы кислотной, щелочной и паровой обработки цеолитов для создания иерархической текстуры [64]. Обработка минеральными кислотами при температуре 50-100 °С либо паровая обработка при 500-600 °С приводят к удалению алюминия из решетки цеолита [73]. Деалюминирование не только является причиной образования дополнительных транспортных каналов, но также способствует значительному изменению кислотных характеристик материала за счет повышения модуля Si/Al и появления сильнокислого вне решеточного алюминия. Основное ограничение этого процесса состоит в необходимости использовать цеолиты с высоким содержанием алюминия. Текстуальные характеристики получаемого материала также не всегда поддаются контролю: зачастую образуются несвязанные мезопоры и происходит блокировка пор за счет аморфных отложений.

Обработка цеолитов слабыми щелочными растворами при температурах 50-80 °С приводит к удалению Si из решетки цеолита с образованием связанной мезопористости. Эффективность процесса десиликации во многом определяется значением модуля цеолита: при Si/Al < 15 размер и количество образованных мезопор невелико, при оптимальном соотношении Si/Al ~ 25-50 формируются мезопоры 5-20 нм, и, наконец, при Si/Al > 200 объем растворенных участков настолько велик, что полученный иерархический материал имеет множество крупных мезопор и макропор [74]. В отличие от деалюминирования, десиликация применяется к любым цеолитам и не оказывает значительного влияния на кислотность и кристаллическую структуру. Для более тщательного контроля текстурных параметров щелочную обработку можно проводить в присутствии поверхностно-активного вещества – молекулы ПАВ сорбируются на внешней поверхности цеолита и обеспечивают более медленное растворение кристаллической структуры [75].

Очень перспективный метод получения высококристаллических иерархических материалов с использованием селективного травления предложен в работе E. S. Toberer и R. Seshadri [76]: подход основывается на получении твердого двухфазного композита (например, NiO-ZnO, Zn<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>O, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbTiO<sub>3</sub>), состоящего из смеси хорошо окристаллизованных доменов его компонентов. Композит с однородным распределением компонентов по объему можно получить высокотемпературным разложением двойных гидроксидов металлов, смешанных оксалатов, с помощью горения или твердофазных реакций по типу:



Далее материал подвергается селективной обработке – щелочному травлению (удаление ZnO), промыванию водой (растворение  $K_2SO_4$ ), восстановлению в атмосфере 5%  $H_2/N_2$  при 450°C (в случае трансформации  $Mn_3O_4$  в MnO). Интересно, что во всех случаях образуются ограниченные макро- и мезопоры правильной геометрической формы с достаточно узким распределением с максимумом в диапазоне от 50 нм до нескольких мкм (Рисунок 10). И хотя такой способ синтеза не может применяться для композитов любого состава, его неоспоримым достоинством является чрезвычайно высокая стабильность полученных иерархических пор благодаря высокой кристалличности и низкой дефектности структуры.

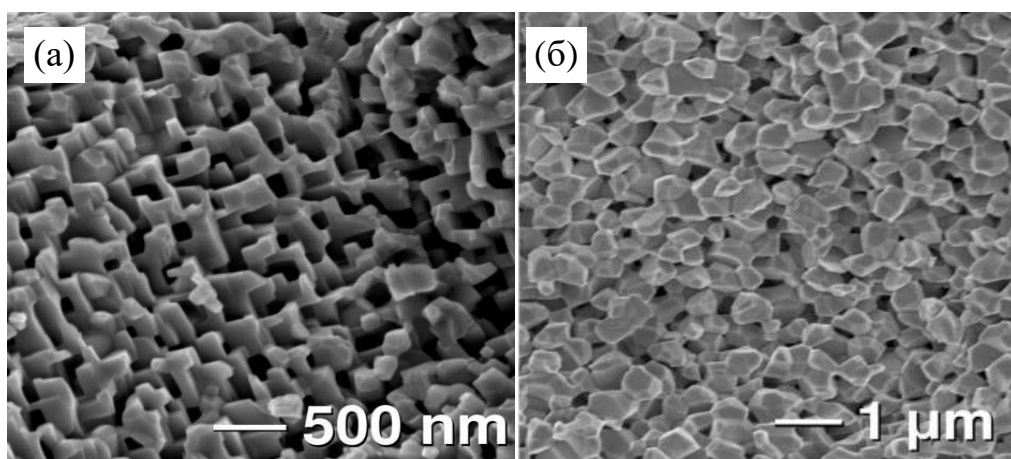


Рисунок 10 – Снимки СЭМ иерархического MnO, полученного восстановлением и газофазным травлением  $ZnMn_2O_4$  в 5%  $H_2/N_2$  (a) и NiO, приготовленного щелочной обработкой композита NiO-ZnO (б) [76]

Таким образом, подход «сверху-вниз» зарекомендовал себя как недорогой, технически простой и легко масштабируемый способ создания дополнительной пористости в сорбентах и катализаторах. Тем не менее, данный метод в общем случае не позволяет тщательно контролировать текстурные характеристики получаемого материала, а для некоторых оксидов оказывается и вовсе неприменим. В этом случае используют обратную стратегию создания пористости, речь о которой пойдет далее.

### **Методы приготовления иерархически пористых материалов «снизу-вверх»**

#### ***Методы фазового разделения***

Этот достаточно универсальный подход широко применяется для приготовления пористых материалов начиная, пожалуй, с самого зарождения науки о материалах. В качестве



базового примера можно привести агрегацию частиц золя<sup>1</sup> в гель<sup>2</sup> на стадии гидролиза предшественников оксидов. Образованные между первичными частицами пустоты освобождаются от жидкости в процессе сушки и термообработки и образуют развитую систему пор в конечном материале. Таким способом традиционно получают силикагели [77], мезопористые оксиды алюминия [78], титана [79] и многие другие оксиды. Очевидно, что параметры синтеза существенно влияют на скорость образования, роста и агрегации частиц, тем самым регулируя текстуру конечного материала. Например, одним только уменьшением времени перемешивания предшественников  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в этаноле можно увеличить размер пор полученного ксерогеля<sup>3</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с 2,5 нм до 20 нм [80]. Примечательно, что повышение поверхностной энергии дисперсионной среды, например, при разбавлении этанола водой, ведет к более плотной агрегации частиц и меньшей удельной поверхности конечного материала.

Превосходным примером всестороннего управления процессами золь-гель конденсации являются работы Y. Tokudome [81] и K. Nakanishi [82], которым удалось получить макро-мезопористые иерархические структуры из оксидов алюминия, циркония [83], титана [84], фосфата кальция и алюминия [85], гидроксидов железа, никеля, меди, кобальта, хрома, олова, цеолитов [86] и ряда слоистых двойных гидроксидов состава  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-}]^{x-} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  [87,88], где  $\text{M}(\text{III})=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{M}(\text{II})=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . В данном варианте синтез проводится в водной или водно-спиртовой среде из солей соответствующих металлов и в присутствии поверхностно-активного вещества типа полиэтиленоксида. В течение первых минут реакции происходит образование первичных частиц гидроксидов с характерным размером порядка 10 нм. Условия подобраны таким образом, что зародышеобразование и агрегация частиц идут параллельно с процессом расслоения фаз, называемым спинодальным распадом. В результате получается материал с бимодальной пористостью и объемом пор в диапазоне от 0,3 до 4,0  $\text{см}^3/\text{г}$  (Рисунок 11). Регулировка параметров синтеза также позволяет варьировать связность, ширину распределения и размер макропор в пределах 0,5-5 мкм. Интересно, что данная технология применима и для получения иерархически пористых монолитов.

---

<sup>1</sup> Неоседающая дисперсия твердых частиц в жидкости.

<sup>2</sup> Непрерывная твердая фаза с включением жидкой.

<sup>3</sup> Структура, получаемая из геля при удалении из него жидкости путем сушки.

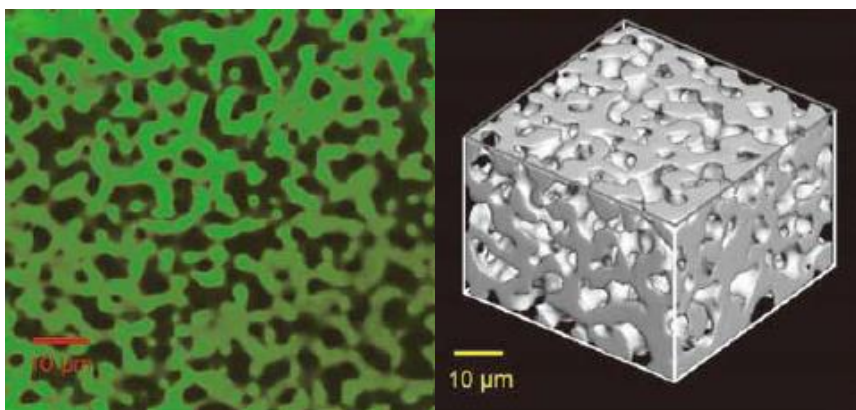


Рисунок 11 – Снимки конфокальной лазерной сканирующей микроскопии иерархического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в работе [81]

Достаточно простой метод приготовления макро-мезопористых оксидов предложен в работе Z.Y. Yuan [89]: алкоксид металла эмульгируется в подкисленном во избежание гидролиза водном растворе, содержащем поверхностно активное вещество (например, ЦТАБ или блоксополимер Brij 56), после чего полученная эмульсия подвергается гидротермальной обработке при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . В результате гидролиза алкоксида на поверхности каплей образуется корка гидроксида, через трещины которой водный раствор пробивается к центру капли, образуя макрокопические каналы (Рисунок 12). Прокаленный материал имеет высокую удельную поверхность (до  $500\text{ м}^2/\text{г}$ ), большую долю мезопор  $\sim 2\text{ нм}$  и макропор с характерным размером отверстия порядка 1-2 мкм.

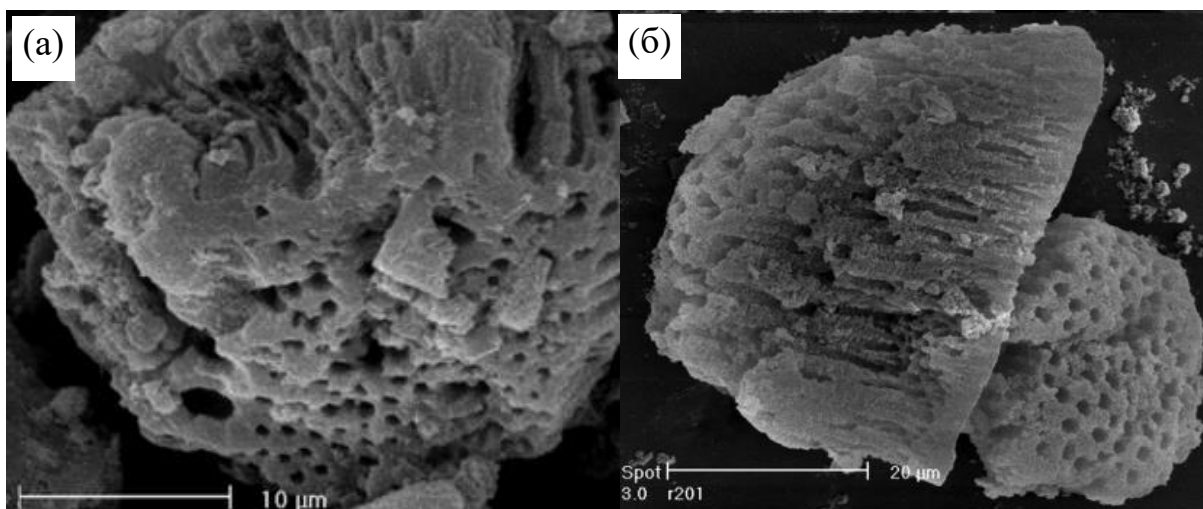


Рисунок 12 – Снимки СЭМ смешанных оксидов алюминия-кремния (а) и алюминия-циркония (б), полученных методами фазового разделения согласно работе [89]

Принцип формирования иерархических пор в предыдущих примерах основывался на самопроизвольном разделении фаз в процессе протекания гидролиза, формирования золя и

геля. Однако поверхность раздела фаз может быть образована в реакционной среде искусственно путем введения пузырьков воздуха, порообразователей<sup>1</sup>, микрокапель несмешивающейся жидкости в присутствии диспергирующих добавок [61]. Такой подход в некотором смысле близок к темплатному способу приготовления материалов, подробное обсуждение которого следует далее.

### *Темплатные методы*

Принцип использования органических добавок, влияющих на характер роста и агрегации частиц, дал начало целому направлению в материаловедении, которое можно объединить под названием «темплатный синтез» (template method, он же «шаблонный синтез»). Под термином «темплат» подразумевается некоторое молекулярное или супрамолекулярное соединение, которое способно построить вокруг себя неорганический каркас таким образом, что при его удалении остается связанная сеть пор с характерным расположением и формой. Таким образом, функция темплата состоит не только в том, чтобы взаимодействовать с поверхностью первичных частиц золя с помощью электростатических и вандерваальсовых сил, но и служить неким пространственным ограничителем, заполняя часть объема материала, предназначенную для формирования дополнительных пор.

#### *Молекулярные темплаты*

Синтез искусственных цеолитов с помощью алкиламмониевых оснований  $R_4N^+$  с различными алкильными заместителями ( $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-$  и т.д.) можно отнести к первой наглядной иллюстрации темплатного метода [64]. Положительно заряженные ионы  $R_4N^+$  со структурой тетраэдра притягивают отрицательно заряженные алюмосиликатные ионы, которые в гидротермальных условиях конденсируются определенным образом и образуют 3D упорядоченный кристаллический каркас. После термической обработки при 500-600 °C образуется материал с высокой поверхностью (до 600 м<sup>2</sup>/г) и со строго упорядоченной системой пор, размер которых, однако, не превышает 1,5 нм.

Комбинируя различные темплаты и предшественники, удалось получить около 230 различных видов цеолитов и цеолитоподобных материалов (Рисунок 13) [90]. Причина такого повышенного внимания к этому классу алюмосиликатов заключается в том, что цеолиты являются чрезвычайно востребованными катализаторами нефтепереработки и нефтехимии благодаря своим уникальным кислотно-основным характеристикам, но микропористая текстура делает кислотные центры недоступными для множества реакций [62].

---

<sup>1</sup> Вещество, разлагающееся в условиях реакции с образованием газообразных продуктов.

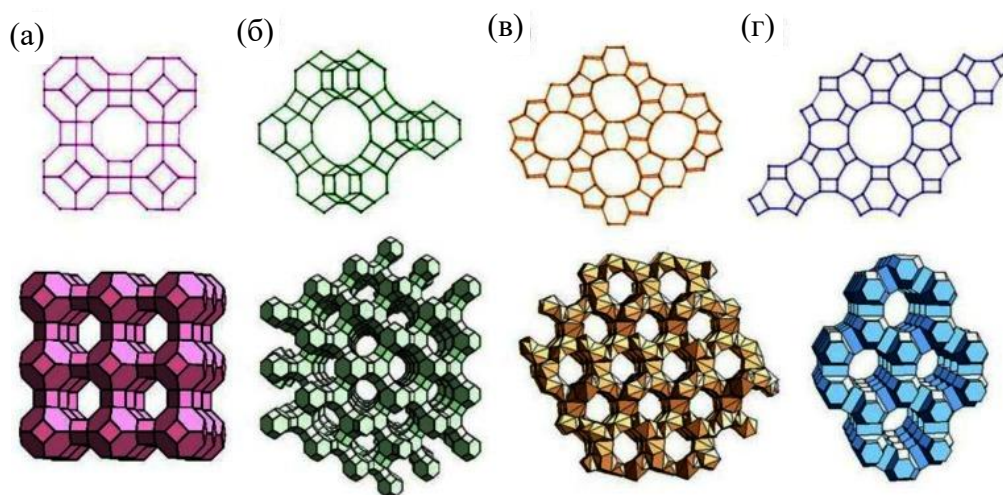


Рисунок 13 – Структуры цеолитов различных структурных типов (с указанием размера каналов): (а) цеолит А (4.2 Å); (б) цеолит Y (7.4 Å); (в) цеолит L (7.1 Å); (г) цеолит ZSM-5 (5.3 × 5.6 Å, 5.1 × 5.5 Å) [91]

*«Мягкий» темплатный метод*

Попытки увеличить размер микропор путем дальнейшего увеличения размера молекулярного темплата не увенчались успехом, однако, было замечено, что аммониевые основания с одним длинным алкильным хвостом (цетилтриметиламмоний бромид  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$ ) в определенных условиях формируют в реакционной среде стабильные мицеллы, которые также могут служить темплатами для создания иерархической пористой текстуры [71]. Исследователи компании Mobil Oil впервые продемонстрировали возможность получения мезопористого аморфного силиката MCM-41 (Mobil Catalytic Material №41) с гексагонально упакованными цилиндрическими мезопорами, размер которых находится в диапазоне 2-3 нм [92] (Рисунок 14).

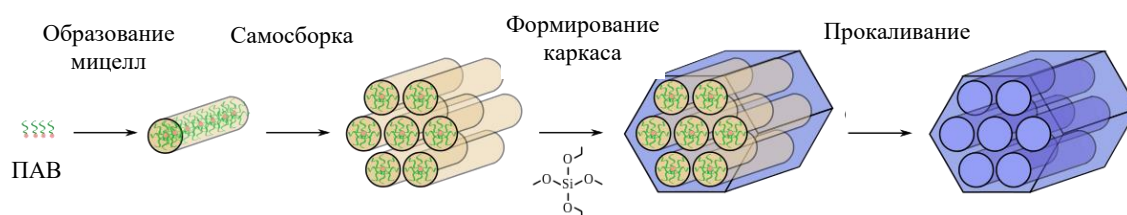


Рисунок 14 – Принцип синтеза и структура мезопористого аморфного силиката MCM-41

Стоит отметить, что мицеллы ПАВ в литературе зачастую называют «мягкими» темплатами (soft template), подчеркивая их подвижную структуру [93]. На сегодняшний день разработано множество «мягких» темплатных методов синтеза подобных мезоструктурированных алюмосиликатов с высокой поверхностью и объемом пор (до 1400 м<sup>2</sup>/г

и  $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно) с использованием самых разнообразных предшественников – алкоксидов кремния, богатых кремнием глин типа каолинита, монтмориллонита, морденита, сапонита, слюды, золы, пористого стекла и др. [71] Также получены аналогичные аморфные материалы из оксидов алюминия, циркония, титана, ниобия, тантала и их смешанных соединений с оксидами Li, Mg, Ca, Cr, Co, Ni, Cu, Yb, Но с удельной поверхностью до  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером пор до 12 нм [94]. Контроль размера мезопор в диапазоне от 3 до 50 нм, главным образом, осуществляется подбором поверхностно-активного вещества: чаще всего используют катионные ПАВ состава  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ , где  $n = 8-22$ , неионные блоксополимеры вида Pluronic (полоксамеры), реже применяются анионные ПАВ с отрицательно заряженными карбоксильными, фосфатными и сульфатными группами [71]. Например, с использованием относительно высокомолекулярного блоксополимера поли(этиленоксид)-поли(изобутиленоксид) был приготовлен смешанный оксид индия-олова с цилиндрическими мезопорами диаметра 35-45 нм [95].

Для большинства мезоструктурированных материалов, как правило, характерна низкая гидротермальная и термическая стабильность (до  $300-400^\circ\text{C}$ ) из-за недостаточной прочности образующих мезопоры тонких стенок, что существенно ограничивает их применение во многих промышленных процессах. Для повышения термостабильности предпринимают попытки модифицировать материал различными добавками, уменьшающими спекание [94].

Нельзя не упомянуть еще одну разновидность синтеза иерархических материалов с использованием «мягких» темплатов – «армирование» слоистых структур молекулами ПАВ с последующей реорганизацией слоев [96]. В качестве предшественников со слоистой структурой используют широкодоступные глины (сметтиты, вермикулит и другие слюды), слоистые алюмосиликаты, фосфаты и цеолиты, двойные смешанные гидроксиды ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), слоистые смешанные оксиды переходных металлов [97]. В данной методике слоистый материал подвергают набуханию в растворителе в присутствии ПАВ, которое сопровождается расширением межслойного пространства – при этом органические молекулы выполняют функцию распорки, не позволяющей пластам смыкаться. Поверхностно-активное вещество подбирают исходя из заряда слоя: для отрицательно заряженных глин подходят положительно заряженные алкиламмониевые катионы, в то время как для несущих положительный заряд двойных гидроксидов используют анионные добавки [71]. После внедрения ПАВ становится возможным введение и других неорганических соединений – полианионов, поликатионов переходных металлов, наночастиц оксидов и гидроксидов. Полученные системы представляют собой очень обширный и быстро развивающийся класс соединений, который можно обозначить

термином «армированные слоистые структуры». В случае глинистых минералов в зарубежной литературе встречаются названия Pillared Interlayered Clays (PILC) [98] для материалов, армированных поликатионами, и Porous Clay Heterostructures (PCH) [99] для систем, армированных мицеллами ПАВ и наночастицами оксидов. Данные материалы обладают достаточно высокими значениями удельной поверхности (до 400 м<sup>2</sup>/г) и размером пор между пластинами порядка нескольких нанометров.

С точки зрения создания иерархической текстуры, прежде всего, интересен вариант, когда слои в исходном предшественнике связаны слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями. В этом случае в процессе набухания может происходить полное разрушение упаковки с образованием отдельных стабилизированных пластов. Полученные слои, в присутствии связующих оксидов и гидроксидов металлов или без них, самоорганизуются в хаотичную микро-мезо-макропористую структуру типа «карточный домик» (Рисунок 15). Однако для успешного синтеза цеолитов с подобной организацией необходимо использование достаточно экзотических поверхностно-активных веществ с двумя алкиламмониевыми или органосилановыми группами [100]. По этой причине исследователи зачастую вынуждены предварительно получать золи кристаллических зародышей цеолита, а затем уже проводить их самосборку в присутствии традиционных ПАВ, например, цетилтриметиламмония бромида.

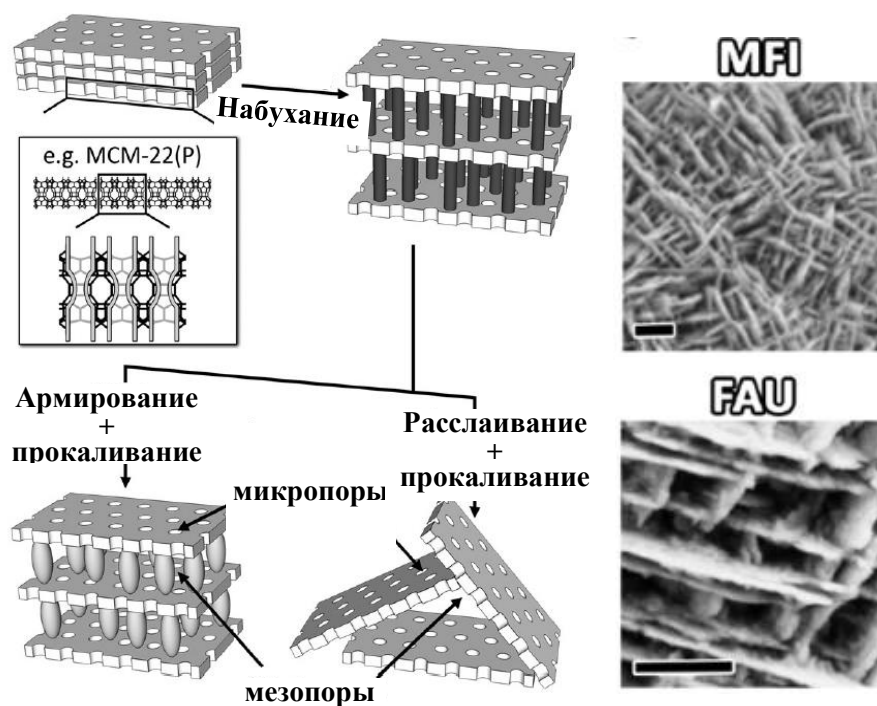


Рисунок 15 – Схема получения иерархических структур из слоистых материалов (слева) и снимки СЭМ слоистых иерархических цеолитов (справа, цена деления 500 нм) [64]

### *«Жесткий» темплатный метод*

Как уже оговаривалось ранее, все используемые для приготовления иерархических материалов темплаты в общем случае несут в себе две функции: (1) управление агрегацией первичных частиц с помощью электростатических/вандерваальсовых взаимодействий и (2) пространственное разделение материала с выделением объема, предназначенного для образования пор после удаления темплата. Если «мягким» темплатам (мицеллы ПАВ) больше приписывают первую функцию, то «жесткие» темплаты более близки ко второй. В роли таких темплатов, как правило, выступают частицы оксидов (опалы из  $\text{SiO}_2$ , мезоструктурированный  $\text{SiO}_2$  [101]), высокомолекулярных полимеров, как искусственных (полистирол, полиметилметакрилат, полиуретан), так и натуральных (крахмал, целлюлоза, хлопок), а также древесный уголь и всевозможные биологические объекты (вирусы, бактерии, пыльца, листва, опилки, костная ткань и т.д.) [93]. «Жесткие» темплаты, в отличие от эмульсий и мицелл, имеют достаточно твердую и устойчивую структуру, что и отражается в их названии.

Перечисленные свойства «жестких» темплатов позволяют получать иерархические текстуры со строго контролируемым объемом и размером пор в диапазоне от нескольких нанометров до сотен микрометров [93]. Схема приготовления материала принципиально не отличается от методики «мягкого» темплатного синтеза: темплат можно вводить на стадии золь-гель/гидротермального синтеза солей и алкоксидов металлов, либо смешивать с уже готовой суспензией заранее приготовленных наночастиц. Механическая и химическая стабильность таких темплатов также позволяет добавлять их на стадии замешивания пасты и формования носителя, что очень упрощает технологию приготовления.

«Жесткий» темплатный метод очень распространен для приготовления оксидов металлов с 3D упорядоченной системой макропор, активно применяемых в разработке газовых сорбентов, катализаторов дожигания, электродов для аккумуляторов и фотонных материалов (Рисунок 16) [102,103]. Получение таких структур, называемых в литературе обратными опалами [104], становится возможным благодаря самосборке темплата в коллоидный кристалл<sup>1</sup>, состоящий из монодисперсных полимерных или неорганических ( $\text{SiO}_2$ ) микросфер. Размер макропор точно задается диаметром темплата, который, в свою очередь, также легко контролируется в процессе синтеза микросфер. Примечательно, что технология синтеза позволяет комбинировать жесткие и мягкие темплаты или микросферы различного размера с образованием тримодального пористого распределения, включающего естественные мезопоры

---

<sup>1</sup> Коллоидным называется кристалл, элементы которого представляют собой субмикронные частицы одного размера, удерживаемые между собой электростатическими и дисперсионными взаимодействиями.

оксида, более крупные мезопоры, образованные от удаления ПАВ или малых микросфер, и большие сферические макропоры.

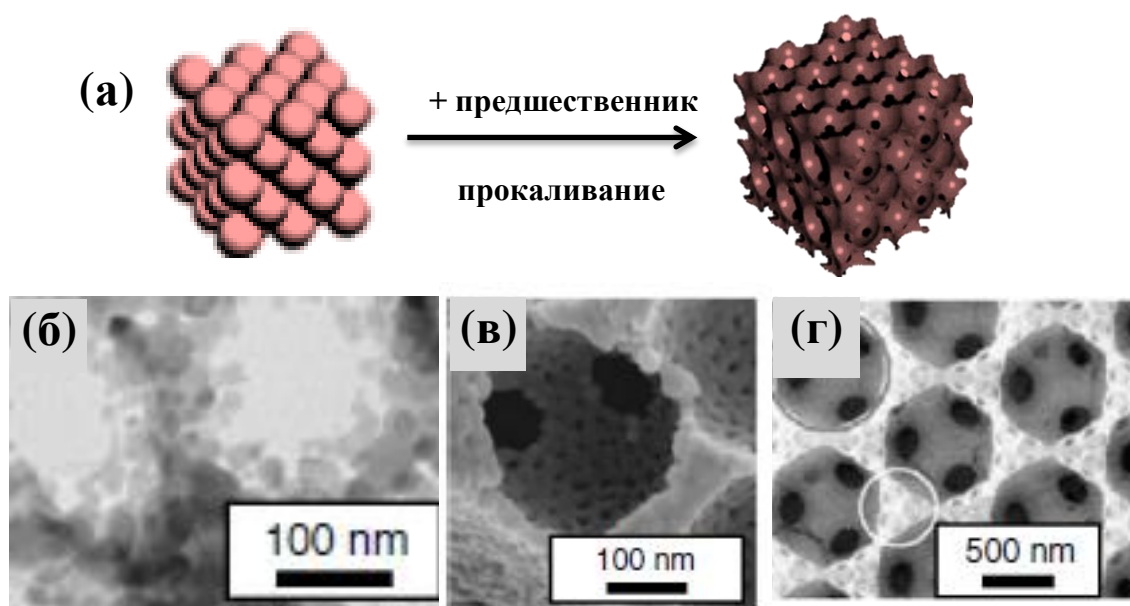


Рисунок 16 – Принципиальная схема синтеза обратного опала (а) и структура стенок этого материала, полученного в отсутствие дополнительных темплатов (снимок ТЕМ) (б), в присутствии "мягких" (в) и «жестких» (г) темплатов (снимки СЭМ) [61]

Все больше набирает популярность биомиметический темплатный синтез иерархических материалов, в котором шаблоном для создания структуры служат полости биологического объекта или его обратной реплики (Рисунок 17). Наибольшее внимание привлекают материалы из керамики, оксида алюминия, кремния и цеолитов, выращенные на скелетах диатомовых водорослей, в полостях вирусов, бактерий, листьев хвоща, пыльцы, стеблей некоторых деревьев, волокнах хлопка и древесины, яичной скорлупы [105]. Для удобства, растительные темплаты иногда подвергают медленному пиролизу в инертной атмосфере для превращения входящих в его состав биополимеров в углерод с сохранением макроскопической структуры [106]. Для успешного создания обратной реплики необходимо обеспечить прочное взаимодействие предшественника материала с шаблоном. Для этого темплат долго вымачивают в растворах солей или алкоксидов металлов с последующим гидролизом в мягких условиях, в том числе с помощью газофазных реакций (пары  $\text{NH}_3$ ), во избежание образования объемных фаз гидроксидов.



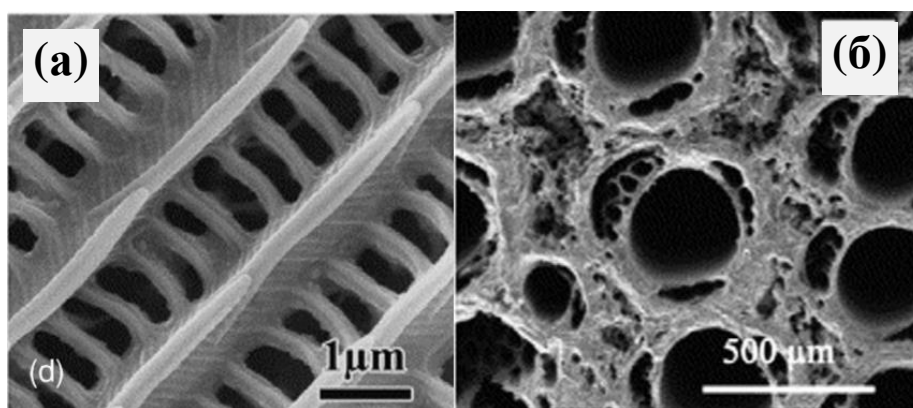


Рисунок 17 – Снимки СЭМ иерархического ZnO, полученного с использованием крыльев бабочки *Thaumantis diores* (a) [107], и керамики SiSiC, синтезированной с помощью пиролизированных стеблей пальмы (б) [106]

Главное ограничение обсуждаемого метода состоит в более затрудненном удалении «жестких» органических темплатов по сравнению с их «мягкими» аналогами ввиду более высокой молекулярной массы и плотности. Для полного удаления органической составляющей требуется прокалывание при температурах не менее 500°C, что может приводить к коллапсу макропористой структуры в случае термически нестабильных оксидов или чрезмерно тонких стенок мезо- и макропор. Слишком интенсивное горение темплата также может быть причиной локальных перегревов и спекания текстуры. Поэтому процесс термообработки в обсуждаемом подходе требует использования печей с хорошим тепло- и массопереносом, а также разбавления образца инертным материалом.

### Обобщающие выводы к разделу 1.2

Краткое обсуждение достоинств и недостатков всех перечисленных подходов приведено в обобщающей таблице (Таблица 2). Для крупного производства иерархических сорбентов и катализаторов хорошо подходит способ селективного травления, поскольку он прост в исполнении и не требует больших финансовых затрат. Тем не менее, получаемая таким методом иерархическая текстура не всегда удовлетворяет необходимым требованиям, а сама процедура травления может ухудшать каталитические/сорбционные свойства материала.

Подход «снизу-вверх» позволяет более тщательно контролировать иерархическую текстуру в широком диапазоне размеров на стадии приготовления материала из самых различных предшественников. Методы, основанные на спонтанном или искусственном появлении поверхности раздела в реакционной смеси, дают материалы с весьма высокой мезо- и макропористостью и могут быть перспективны для некоторых приложений, не требующих высокой механической прочности. Подходы с использованием удаляемых темплатов

обеспечивают еще более точную регулировку количества, размера и формы пор: молекулярные темплаты применяются для создания микропористых цеолитоподобных материалов, «мягкие» и «жесткие» темплаты формируют развитую мезо- и макропористую текстуру.

Поскольку условия формирования мицелл из молекулярных и полимерных ПАВ сильно зависят от состава реакционной среды, «мягкий» темплатный метод может быть применен не для любого типа предшественников. К тому же, многие ПАВ, необходимые для приготовления мезоструктурированных материалов, имеют достаточно высокую цену и не производятся на территории РФ. «Жесткие» темплаты (полимерные, углеродные, оксидные частицы, биологические объекты типа шелухи, скорлупы, древесины и др.) являются более дешевыми и доступными, а также позволяют задавать размер и количество мезо- и макропор в более широких диапазонах. Однако, для этого способа остро стоит проблема выжигания плотного высокомолекулярного темплата, требующая определенной конструкции печи для хорошего отвода тепла и выделяющихся газов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

Таблица 2 – Сравнение различных подходов к приготовлению иерархических материалов

Подход	Принцип	Поры	Достоинства	Недостатки
«Сверху-вниз»	Литографическая печать	50 нм – 1 мм	Точный контроль текстуры Универсальность Изготовление мембран, пленок	Сложная технология Высокая стоимость Неприменим для многотоннажного производства
	Селективное травление реагентами	0,5 нм – 100 мкм	Простая технология Широкий диапазон размеров пор Достаточная универсальность Подходит для крупных производств	Недостаточный контроль текстурных свойств Большой объем агрессивных химикатов (при травлении кислотами/щелочами) Изменение кислотно-основных характеристик поверхности
«Снизу-вверх»	Фазовое разделение в процессе синтеза	10 нм – 100 мкм	Широкий диапазон размеров пор Достаточная универсальность	Зачастую требует дорогих реагентов (алкоксиды, ПАВ, спирты) Нельзя точно задавать размер пор
	Фазовое разделение за счет создания	50 нм – 1 мм	Широкий диапазон размеров пор Достаточная универсальность	Недостаточный контроль текстурных и механических свойств

эмульсии /пены			Зачастую требует достаточно дорогих реагентов (алкоксиды, ПАВ, спирты)
Молекулярные темплаты	0,2 – 2 нм	Тщательный контроль микропористой текстуры	Зачастую требует дорогостоящих реагентов Подходит только для цеолитоподобных материалов Необходимо удалять темплат
Мягкие темплаты	2-50 нм	Тщательный контроль размера и формы мезопор Универсальность	Зачастую требует дорогостоящих реагентов (алкоксиды, ПАВ, спирты) Необходимо удалять темплат Невысокая термическая стабильность для большинства мезоструктур
Мягкие темплаты с использованием слоистых предшественников	2 нм – 10 мкм	Высокие удельные поверхности Высокая кристалличность продукта	Подходит только для определенного класса материалов Зачастую требует дорогих реагентов (ПАВ) Необходимо удалять темплат
Жесткие темплаты	20 нм – 1 мм	Более доступные темплаты Тщательный контроль мезо- и макропористой текстуры Универсальность	Сложность выжигания темплата для термически нестабильных материалов

## 1.3 Катализаторы гидропереработки тяжелых углеводородов

### 1.3.1 Общие подходы к переработке тяжелых углеводородов

Россия извлекает из недр полмиллиарда тонн углеводородов в год и занимает вторую строчку по объемам добычи нефти [108], однако доля переработки извлеченного сырья составляет лишь 6 % от мировой (270 млн. т в год), а глубина переработки не превышает 82% (для сравнения, в США – 95%). До недавнего времени в стране отсутствовали промышленно реализованные каталитические процессы переработки тяжелых нефтей.

В мировой нефтяной индустрии основные способы переработки такого сырья заключаются либо в удалении избыточного углерода (замедленное коксование, коксование в псевдооживленном слое, висбрекинг, деасфальтизация), либо во введении дополнительного водорода в углеводородное сырье (гидропереработка). Первый подход считается наиболее простым, требует меньших капитальных вложений и затрат на эксплуатацию, что послужило причиной его повсеместного использования в мировой нефтеперерабатывающей промышленности (Рисунок 18). Однако данные технологии не позволяют получать нефтепродукты требуемого качества и, более того, сопряжены с производством большого количества отходов, не подлежащих дальнейшей переработке (газ, кокс).

Гидропроцессы, вопреки сложной технологии с использованием катализатора и высоким финансовым затратам, приобретают все большее распространение в промышленности благодаря возможности конвертировать тяжелое сырье в более ценные нефтяные фракции. Связано это, прежде всего, с высоким выходом светлых дистиллятов (более 85 %) за счет реакций гидрирования и гидрокрекинга, что позволяет удовлетворять растущий спрос на моторные топлива [109]. Нетрудно догадаться, что плохое качество используемого тяжелого сырья (высокая вязкость, асфальтены, смолы, примеси серы, азота, металлов) существенно уменьшает эффективность и время эксплуатации катализатора. Для преодоления этой проблемы применяют технологии с движущимся слоем, допускающие непрерывную замену катализатора [110], псевдооживленным слоем с интенсивным тепло- и массо-обменом [111], сларри-реактора с нанодисперсным активным компонентом [112]. Каждый из перечисленных подходов имеет ряд преимуществ и недостатков, фокусироваться на которых в рамках данного обзора мы не будем. Стоит лишь отметить, что выбор того или иного метода осуществляют исходя из свойств используемого сырья и имеющихся финансовых ресурсов.

Тем не менее, несмотря на появление множества перспективных способов каталитической гидропереработки за последние 30 лет, традиционные гидропроцессы с неподвижным слоем катализатора все еще остаются самыми распространенными и востребованными (Рисунок 18) [113]. Реакторы с неподвижным слоем катализатора являются частью технологической схемы большинства современных комплексных процессов гидропереработки тяжелых углеводородов – IMP-HDT [114], HCAT [113], Genoil [115], Viscositor [116] и другие.

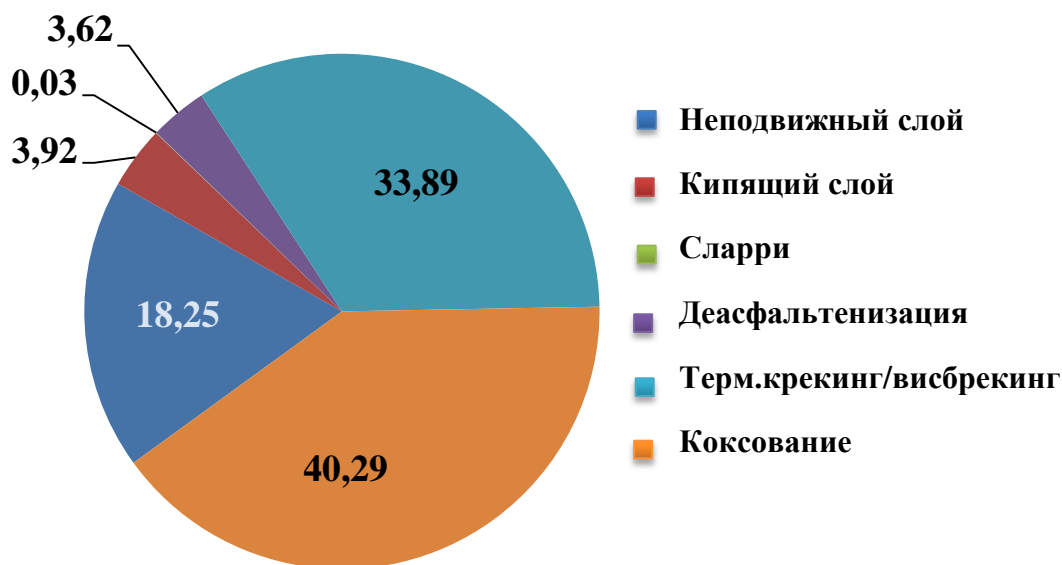


Рисунок 18 – Доля углубляющих процессов переработки тяжелого сырья в мире [113]

### 1.3.2 Технология с неподвижным слоем катализатора в гидропереработке тяжелых углеводородов

Разработка катализатора переработки тяжелой нефти в неподвижном слое требует одновременного учета множества противоречащих друг другу факторов – большой размер пор для облегчения диффузии и уменьшения скорости дезактивации, но при этом высокая удельная поверхность и насыпная плотность при достаточной механической прочности; низкая кислотность во избежание закоксовывания поверхности, но высокая активность в гидрокрекинге. По этой причине невозможно создать универсальный рецепт эффективного катализатора, имеющего одновременно высокую активность в гидропереработке и низкую скорость дезактивации для любой марки тяжелого сырья.

Для решения этой проблемы было предложено разделить процессы удаления металлов/асфальтенов, гидроочистки и гидрокрекинга, а именно: использовать несколько катализаторов, специально разработанных с учетом особенностей каждого процесса [117,118].

Такая концепция подразумевает использование нескольких зон различных катализаторов в одном реакторе в одинаковых условиях (multilayer bed, multiple bed systems) либо нескольких последовательных реакторов с неподвижным слоем (multi stage systems) при разных температурах и давлениях. Последняя схема активно используется в процессе HYVАНL [119], Genoil [113] и IMP [113].

В общих чертах, схема переработки включает в себя три последовательных блока: гидродеметаллизации (ГДМ), ГДМ/гидрообессеривания (ГОС)/гидрокрекинга (ГК) и глубокого ГОС/ГК (Таблица 3). Первый реактор, предназначенный для ГДМ и гидродеасфальтенизации (ГДАс), загружают «защитным» крупнопористым материалом с достаточно высоким объемом пор (до 1 см<sup>3</sup>/г), низкой поверхностью (< 100 м<sup>2</sup>/г) и слабой кислотностью. Как правило, такими материалами могут служить недорогие оксиды алюминия с основными добавками, природные минералы, которые зачастую модифицируют небольшими количествами Мо или NiMo для появления слабой гидрирующей активности, продлевающей время эксплуатации катализатора. Во втором реакторе используются более кислотные NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы с функцией ГОС/гидродеазотирования (ГДА), имеющие меньший размер пор (<50 нм), большую удельную поверхность (100-200 м<sup>2</sup>/г) и достаточно высокий объем пор (0,5-0,8 см<sup>3</sup>/г). Полученные нефтепродукты с пониженным содержанием металлов и S-, N-содержащих примесей подают в третий реактор для глубокой гидроочистки на Ni(Co)Mo катализаторах, обладающих более высокой кислотностью и, как следствие, повышенной активностью в гидрировании и гидрокрекинге. В качестве носителей для таких катализаторов используют оксид алюминия с добавками SiO<sub>2</sub>, аморфных алюмосиликатов, цеолита Y, морденита, фожазита (FAU), эрионита, ZSM-5. Текстурные характеристики катализатора на данном этапе, как правило, близки к параметрам традиционных катализаторов гидроочистки средних фракций – размер пор около 10 нм, объем пор до 0,8 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность 200-300 м<sup>2</sup>/г [117,120].

Таблица 3 – Основные параметры катализаторов на различных этапах многостадийной гидропереработки в неподвижном слое [117]

Тип катализатора	А	В	С
Размер пор	широкий	средний	малый
Глубина проникновения металлов	большая	средняя	малая

Емкость по металлам	высокая	средняя	низкая
Стабильность	хорошая	удовлетворительная	плохая
Отношение активностей ГК/ГОС	низкое	среднее	высокое
Назначение	ГДМ	ГК+ГОС	ГК+ГОС
Расположение в реакторе	передняя часть	средняя часть	хвостовая часть

К основным преимуществам описанной схемы относят хорошую управляемость и стабильность системы при смене сырья, высокий уровень конверсии сырья в средние дистилляты и высокую степень очистки нефтепродуктов от гетероатомов [121]. Тем не менее, данный процесс имеет весьма высокие операционные затраты, во-многом, из-за большого расхода водорода и дорогостоящей процедуры замены дезактивированного катализатора.

Таким образом, гидропроцессы в реакторе с неподвижным слоем эффективны и востребованы для переработки тяжелых углеводородов, однако требуют разделения на несколько последовательных этапов и тщательного подбора характеристик катализатора, а также технологических параметров на каждой стадии. Стоит еще раз подчеркнуть, что описанные выше схемы переработки и свойства катализаторов не являются универсальными и сильно зависят от качества используемого сырья. Так, например, для эффективной переработки очень вязкого сырья потребуется пониженная кислотность и оптимизированная текстура катализатора на всех трех стадиях гидропроцесса, при этом полученные на выходе очищенные от примесей нефтепродукты целесообразно отправлять на дальнейшую переработку в реакторах с псевдооживленным/кипящим слоем для интенсивного гидрокрекинга и значительного понижения вязкости сырья [122].

### **1.3.3 Состав и структура активного компонента катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов**

В качестве типичных катализаторов гидропереработки углеводородов еще со второй половины XX века используют следующую композицию – нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  сульфиды Mo (реже W), промотированные Co или Ni [123]. Содержание молибдена в катализаторе, как правило, варьируется в пределах 5-15 вес.% (для вольфрама в силу высокой молекулярной массы – 10-25 вес.%), а количество никеля или кобальта не превышает 3,5-4,5 вес.%. Несмотря

на то, что за прошедшие десятилетия были найдены и другие композиции (фосфиды, нитриды, карбиды переходных металлов) [124], способные осуществлять те же химические превращения, сульфидные Co(Ni)Mo(W) нанесенные катализаторы остаются наиболее востребованными в нефтеперерабатывающей отрасли. Традиционно считается, что композиции с Ni и W проявляют большую селективность в гидрировании ненасыщенных молекул по сравнению с Co и Mo, по этой причине их использование более предпочтительно в гидропереработке тяжелых углеводородов [125].

Нанесенные Co(Ni)Mo(W)S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы по своей природе являются бифункциональными: фаза Co(Ni)Mo(W)S отвечает за реакции гидрирования и гидрогенолиза, в то время как брэнстедовские и льюисовские кислотные группы носителя вносят вклад в сопутствующие реакции изомеризации и крекинга. Поскольку расщепление сложных молекул невозможно осуществить без предварительного гидрирования и изомеризации, совместное протекание этих процессов является залогом эффективного катализатора гидропереработки. В дополнение, носитель также оказывает большое влияние на распределение, стабилизацию и электронную структуру Co(Ni)Mo(W)S фазы и тем самым определяет активность и селективность катализатора. В следующем разделе мы более подробно обсудим структуру и механизм действия каталитически активных центров, а также коснемся различных методов приготовления катализаторов с оптимальными характеристиками.

#### **1.3.4 Структура и принцип действия каталитически активных центров**

Несмотря на многочисленные исследования в этой области, структура активных центров катализатора и механизм его действия до сих пор остаются предметом дискуссий. Еще с 80-х годов прошлого века достоверно установлено, что в основе структуры активного компонента Co(Ni)Mo(W)S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов лежат небольшие слоистые кристаллиты Mo(W)S<sub>2</sub>, однако точное расположение атомов промотора долгое время оставалось неясным [126]. В литературе описывались разные структуры активной фазы (Рисунок 19):

- модель монослоя, в которой сульфид молибдена связывается с носителем через кислородные мостики, образуя монослой, в то время как атомы промотора замещают Al<sup>3+</sup> в решетке носителя [127];
- теория интеркаляции, согласно которой промотор внедряется между слоями сульфида молибдена [128], что впоследствии было опровергнуто энергетическими расчетами;



- модель контактного синергизма (она же модель дистанционного контроля [129]), в основе каталитического цикла которой лежит спилловер водорода с частиц сульфида промотора на фазу сульфида молибдена/вольфрама;
- реберно-обручевая модель, где атомы промотора локализуются по краям стопок  $\text{Mo(W)S}_2$ . Причем активные центры, расположенные на ободе верхнего и нижнего слоев сульфида  $\text{Mo(W)S}_2$  (т.н. «rim sites»), ответственны за гидрирование и гидрогенолиз, а центры, лежащие на боковых гранях упаковок слоев (т.н. «edge sites»), отвечают только за гидрогенолиз [130].

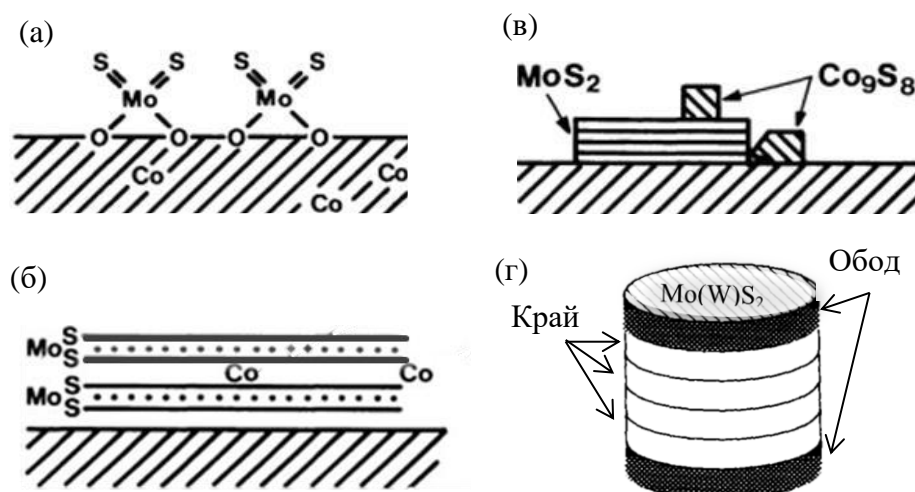


Рисунок 19 – Схематичное изображение структуры активных центров согласно модели монослоя (а), интеркаляции (б), контактного синергизма (в) и реберно-обручевой модели (г) (адаптировано из [131])

В последние десятилетия исследователям под руководством Н. Topsøe методами Мессбауэровской и EXAFS спектроскопии [132], сканирующей туннельной микроскопии (STM) и просвечивающей электронной микроскопии с высокоугловым темнопольным детектированием (HAADF STEM) наряду с DFT вычислениями удалось обнаружить достаточно доказательств того, что атомы промотора располагаются на краевых позициях  $\text{Mo(W)S}_2$  слоев [133]. При этом показано, что декорирование граней промотором понижает их поверхностную энергию и тем самым изменяет морфологию слоев и степень их укладки, чему сопутствует повышение каталитической активности на порядок [134]. Этот вариант реберно-обручевой модели получил наибольшее признание в литературе и на данный момент считается практически общепринятым. Ключевым моментом модели считают выделение двух видов активных центров, расположенных на верхнем ободе и кромке уложенных слоев  $\text{Mo(W)S}_2$  (Рисунок 20) [135].

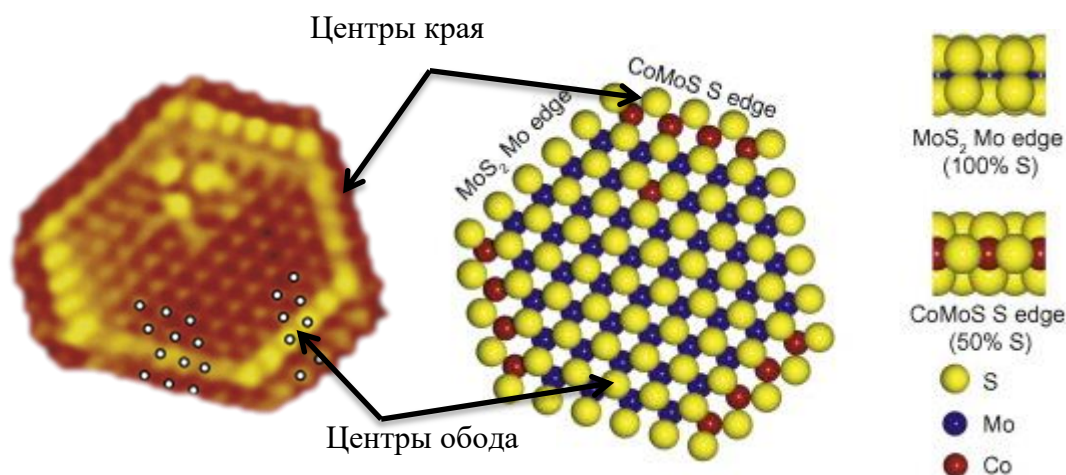


Рисунок 20 – Модель активного компонента Co(Ni)Mo(W) катализатора согласно теории Н. Topsøe [134] (слева – снимок сканирующей туннельной микроскопии кластеров CoMoS на золотой подложке, справа – молекулярная структура кластеров)

Центры типа «обода» (brim) опоясывают края верхних базальных плоскостей, но не нижних, как в случае реберно-обручевой модели. Согласно исследованиям методом сканирующей туннельной микроскопии, эти центры имеют выраженный металлический характер [136], в то время как сама базальная плоскость почти полностью покрыта серой и SH-группами и практически не участвует в катализе, за исключением сорбции и поверхностной диффузии реагентов. Эти активные металлические центры ответственны в большей степени за гидрирование молекул и в меньшей степени – за разрыв C-X связей (где X=S, N). В пользу такой селективности также действует облегченная адсорбция плоских ароматических гетероциклов параллельно внешней плоскости сульфида [125].

Каталитические центры типа «кромки» (edge), расположенные на боковых гранях стопки слоев отвечают только за разрыв C-X связей и ассоциируются с образованием координационно ненасыщенных центров, а именно – вакансий серы [135]. Атомы промотора (Co, Ni) донируют свои электроны атому Mo, тем самым уменьшая энергию связи Mo-S и облегчая образование вакансии в реакционных условиях [137,138]. Интересно, что, например, энергия связи металл-серы уменьшается в ряду промоторов Fe > Co > Ni > Cu, однако композиции состава CuMoS не показывают активности в реакциях гидроочистки [139]. Этот парадокс связывают с несколькими факторами – геометрией кластеров и величиной теплоты адсорбции реагента. Геометрический фактор отражает длину промотированной грани, а, значит, и относительное количество краевых активных центров. В случае CuMoS фазы доля промотированных граней

чрезвычайно мала, что и объясняет ее низкую каталитическую активность, в то время как в фазах CoMoS и NiMoS длина промотированной грани имеет оптимальную длину. Энергия адсорбции молекул на активную фазу зависит от энергии связи металл-сера ( $E_{MS}$ ), а потому для обеспечения адекватных скоростей адсорбции реагента и десорбции продукта величина  $E_{MS}$  должна лежать в некотором оптимальном диапазоне, наблюдаемом для композиций Co(Ni)Mo(W)S (Рисунок 21) [140,141].

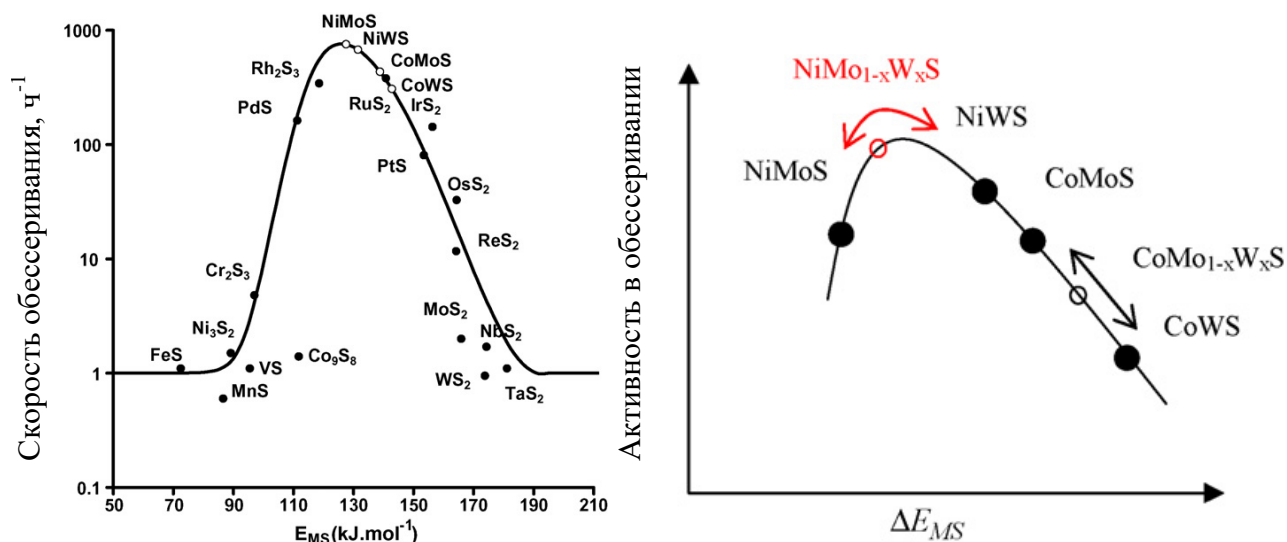


Рисунок 21 – Зависимость скорости реакции обессеривания от энергии металл-сера для ряда металлических сульфидов (справа [140] и слева [141])

Несмотря на то, что модель Н. Торсое получила наибольшее распространение в научной литературе, нельзя не отметить еще одну гипотезу, достаточно хорошо согласующуюся с экспериментальными данными – упомянутую ранее модель дистанционного контроля (remote control model), предложенную в работе Delmon [142]. Ее особенность состоит в том, что она не постулирует образования смешанного Co(Ni)Mo(W)S соединения как неперемного условия высокой каталитической активности и допускает формирование отдельных фаз сульфидов, которые можно часто наблюдать в реальных каталитических системах [128]. Эта гипотеза обращает особое внимание на эффект поверхностной диффузии водорода, мигрирующего с донорных частиц Co(Ni)S на акцепторную фазу Mo(W)S. В этом случае активность катализатора будет во многом зависеть от рН изоэлектрической точки носителя, количества кислотно-основных групп на поверхности, дефектности поверхности и расстояния между донорной и акцепторной фазой. Такие корреляции в действительности были найдены в экспериментах с последовательно расположенными монолитами Co и Mo сульфидных катализаторов, разделенными тонкой (до 10 мм) прослойкой чистого носителя с различными кислотно-основными характеристиками (Рисунок 22) [143]. Аналогично, синергетический

эффект в реакции обессеривания проявляется при механическом смешивании массивных и нанесенных катализаторов  $\text{Mo(W)S}_2$  и сульфидов других переходных (Co, Ni, Fe, Mn, Cu) и даже благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [144–146]. По словам авторов, предложенная гипотеза не только не противоречит положениям теории Н. Topsøe, но и сводится к ней при уменьшении расстояния между донором и акцептором водорода.

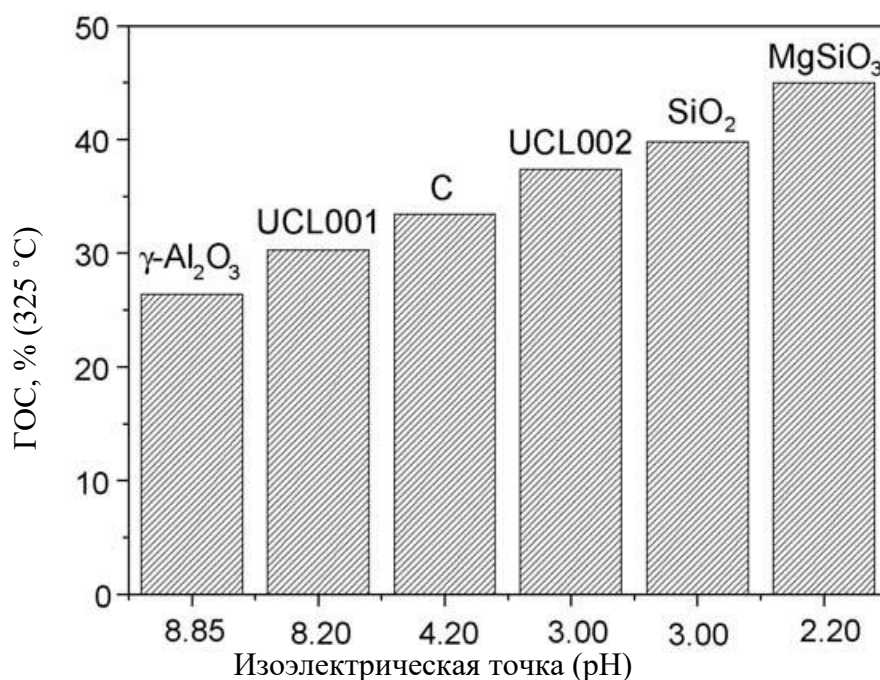


Рисунок 22 – Каталитическая активность в ГОС дизеля в реакторе, заполненном последовательными слоями  $\text{CoS/Al}_2\text{O}_3$  || носитель ||  $\text{MoS/Al}_2\text{O}_3$  (носители марки UCL относятся к алюмосиликатам) [143]

### 1.3.5 Превращения активных центров в условиях каталитической реакции

До сих пор мы рассматривали фазу активного компонента как статическую модель, не претерпевающую изменений под действием среды. Однако В. Delmon в своих работах подчеркивает, что формирование всех каталитических центров происходит именно под действием реакционных условий (в частности, высоким парциальным давлением водорода). В действительности, как Mo-, так и S- «края» активной фазы нестабильны и частично сульфидированы (на 50-100%) в условиях процесса гидропереработки, что также подтверждается данными сканирующей туннельной микроскопии [134]. С помощью изотопных методов исследования показано, что поверхностные атомы серы могут претерпевать гидрирование до SH-групп и сероводорода с образованием вакансии, соотношение которых, впрочем, зависит от парциальных давлений  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , соответственно [147–149]. Водород при

этом диссоциативно сорбируется на металлических центрах и гетеролитически распадается, формируя гидрид металла и SH/H<sub>2</sub>S группу (Рисунок 23). Следует отметить, что в присутствии промотирующего переходного металла гидрид-ион будет с большей вероятностью сорбироваться на атоме промотора, чем на Mo [135].

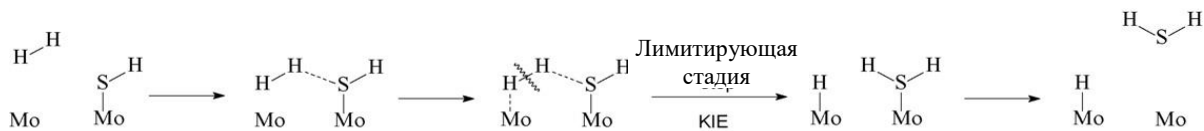


Рисунок 23 – Схема диссоциативной адсорбции водорода на поверхности MoS<sub>2</sub> фазы [148]

Основываясь на вышеизложенной модели активных центров Н. Topsøe, можно построить каталитический цикл превращения серо(азот)содержащих соединений следующим образом:

- координация реагента к координационно ненасыщенному атому Mo (т.е. к вакансии серы) и адсорбция субстрата;
- перенос гидрид-иона на субстрат с участием сорбированного на металлических центрах водорода, который сопровождается активацией молекулы;
- последующее образование гидрированного соединения либо разрыв связи C-S(N) (в зависимости от типа каталитического центра);
- десорбция продуктов.

В зависимости от строения молекулы и типа каталитического центра, адсорбированный субстрат может сразу подвергаться гидрогенолизу либо претерпевать последовательные реакции гидрирования с последующим отщеплением H<sub>2</sub>S [125,149]. Первый вариант протекания процесса называют маршрутом прямого обессеривания, который более характерен для стерически незатрудненных соединений (тиофен, дибензотиофен) и краевых каталитических центров. Второй вариант относят к непрямому маршруту гидрирования, который осуществляется для более сложных соединений (алкилдибензотиофены, полиароматические гетероциклы) на ободовых каталитических центрах.

### 1.3.6 Особенности приготовления катализаторов гидропереработки нефти

#### Традиционные нанесенные катализаторы гидропереработки

В реальном катализаторе каталитически активный компонент всегда присутствует в нескольких формах, существенно отличающихся как по удельной активности, так и по селективности: смешанные сульфиды Co(Ni)Mo(W)S, отдельные фазы сульфидов промоторов, их частично окисленные формы MeO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, побочные продукты взаимодействия активной фазы с носителем (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [150]. Наиболее каталитически активная фаза Co(Ni)Mo(W)S, в

свою очередь, может распределяться по носителю в качестве монослоя (тип I), либо агрегировать в мультислойные упаковки (2-8 слоев, тип II); располагаться как параллельно носителю, открывая свои ободовые центры для гидрирования, так и перпендикулярно, облегчая реакцию расщепления C-X связи на краевых центрах (Рисунок 24) [151].

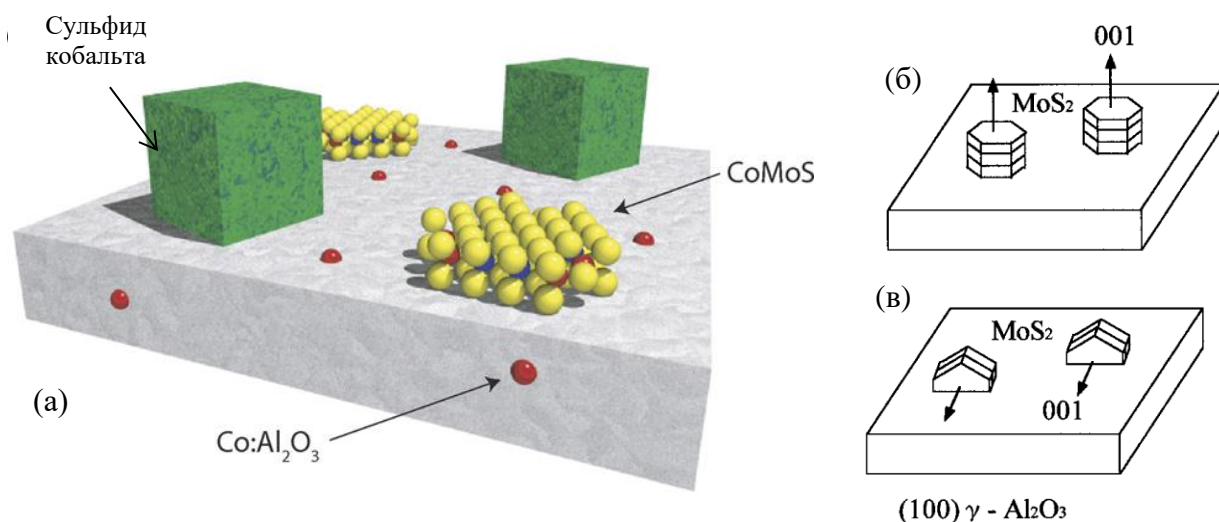


Рисунок 24 – Разные формы активного компонента, присутствующие на поверхности катализатора гидропереработки углеводородов в реакционных условиях (а) [150] и различный характер ориентации MoS<sub>2</sub> фазы на подложке  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б, в) [152]

Считается, что монослойные сульфиды металлов сильно взаимодействуют с носителем вплоть до образования смешанных соединений MeO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, что губительно сказывается на энергии связи металл-сера, в то время как многослойные сульфиды связаны с носителем слабо и легко образуют вакансии в условиях реакции [153]. Замечено, что способность активного компонента генерировать вакансии хорошо коррелирует с его способностью к сульфидированию/восстановлению в атмосфере водорода и H<sub>2</sub>S: наиболее активной является та фаза, которая подвергается восстановлению/сульфидированию при более низкой температуре. Полного сульфидирования труднопревращаемых MeO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> структур можно добиться при повышении температуры сульфидирования более 450°C, однако в таком случае подвижность сульфидов переходных металлов увеличивается и начинают преобладать процессы спекания частиц, сопровождающиеся существенной потерей их удельной поверхности [126].

Таким образом, в процессе приготовления катализатора исследователи, прежде всего, стремятся свести к минимуму взаимодействие предшественников Co, Ni, Mo, W с поверхностными группами носителя для получения активной конфигурации II типа. Для решения этой задачи используют два различных подхода: первый состоит в оптимизации методики нанесения и подбора предшественников активного компонента, а второй

предполагает модификацию поверхностных групп носителя вплоть до его полного замещения другим оксидом.

Традиционные промышленные катализаторы гидроочистки, как правило, готовят пропиткой носителя по влагоемкости либо адсорбционным методом из водных растворов предшественников Co, Mo, Ni и W (нитраты, ацетаты Co, Ni; молибдаты, вольфраматы аммония) [154]. Методами энергодисперсионной рентгеновской, рамановской, УФ-видимой и ближней ИК спектроскопии показано образование комплексных соединений между отрицательно заряженными полимолибдатами и катионами  $\text{Co}^{2+}$  в широком диапазоне pH, которые, однако, могут распадаться при взаимодействии с носителем [155]. Аналогичным способом доказано, что еще на стадии пропитки в кислой среде (pH = 2-4) некоторая часть Mo взаимодействует с оксидом алюминия с образованием растворимого  $\text{Al}(\text{OH})_6\text{MoO}_{18}^{3-}$ . Во время термообработки пропитанного катализатора сорбированные на поверхности атомы промоторов склонны внедряться в решетку оксида алюминия с образованием алюминатов кобальта и никеля, не поддающихся сульфидированию в адекватном температурном диапазоне [154].

В литературе имеется множество примеров увеличения активности катализатора в гидрообессеривании модельных соединений с использованием различных хелатирующих агентов: лимонная кислота [156,157], мочевины [158], гликоли [159], нитрилоуксусная кислота [160], ЭДТА [161] и др. Одни комплексоны склонны образовывать связи с Mo, W (цитраты), другие же в большей степени взаимодействуют с атомами промотора (ЭДТА, нитрилоуксусная кислота) [162]. Исследователи апеллируют сразу к нескольким факторам, увеличивающим активность катализатора. Согласно общепринятой теории комплексообразователи способствуют уменьшению взаимодействия нанесенных предшественников с носителем в процессе пропитки и прокаливания катализатора благодаря формированию органической «прослойки». К примеру, установлено, что введение этиленгликоля в пропиточный раствор позволяет существенно снизить кислотность носителя за счет связывания гликольных ОН групп с поверхностью оксида, что приводит к образованию активной фазы II типа без нежелательных побочных соединений [160]. Помимо этого, органические добавки могут существенно повышать вязкость раствора и обеспечивать более равномерное распределение предшественников в процессе сушки катализатора.

Во множестве работ отмечают положительный эффект комплексообразователей на последовательность сульфидирования активного компонента [162]. Основная сложность высокотемпературного сульфидирования в смеси  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  заключается в том, что Co и Ni подвергаются превращению при более низкой температуре, что ведет к сегрегации промотора с

образованием отдельных, менее активных частиц сульфидов типа  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . При введении комплексона наблюдают сдвиг температуры сульфидирования металла-промотора в сторону больших температур (с 50-150 до 150-225°C), т.е. ближе к температуре сульфидирования основной фазы  $\text{MoS}_2$  (175°C), что дает возможность формирования совместной каталитически активной фазы Co-Mo-S, обеспечивающей вдвое большую активность в гидрообессеривании [163]. Интересно, что хелатирующие агенты можно добавлять и после прокалики катализатора: диаммониевая соль ЭДТА редиспергирует образовавшиеся после термообработки крупные кристаллы  $\text{CoMoO}_4$  и таким образом способствует формированию промотированной CoMoS фазы II типа [164].

Значительного повышения активности катализатора можно добиться с использованием растворимых гетерополикислот Mo и W и их совместных соединений с Co, позволяющих получить более дисперсные и многослойные сульфидные частицы [165,166]. В качестве гетероатомов обычно выступают Co, Ni, Si, Al, Ti, P, B, V. Зафиксировано, что образование подобных гетерополисоединений может происходить в гидротермальных условиях прямо на поверхности носителя с участием соответствующих льюисовских кислотных центров (Al, Si, Ti, B и т.д.) или фосфатных групп [154]. Авторы работы [126] связывают повышенную активность  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, допированных P, B, Ga, Si, Ti, Sn и другими элементами, именно с образованием гетерополисоединений различного типа.

Данные о влиянии кислотно-основных параметров носителя на дисперсность активной фазы достаточно противоречивы. Тем не менее, существует мнение, что введение небольшого количества кислотных добавок (Zr, Ti, Si, P, B) в состав катализатора зачастую коррелирует с увеличением степени укладки слоев активного компонента (с образованием фазы II типа), а введение основных добавок ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ), напротив, стимулирует монослойное диспергирование сульфидной фазы [167,168]. Поведение каталитической системы сильно зависит от концентрации кислотно-основных групп и металлов на поверхности, а также от метода нанесения активного компонента, а потому сложно прогнозировать, в какую сторону изменится дисперсность и морфология сульфидной фазы при модификации конкретного носителя той или иной добавкой. Так, например, некоторые работы, касающиеся  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{MgO}$  катализаторов, свидетельствуют о значительном снижении активности в гидрообессеривании и небольшом увеличении селективности в гидрировании по сравнению с их алюмооксидными аналогами за счет образования CoMoS фазы I типа [169]. Однако Miroslav Zdražil в своей работе [170] выявил, что причина низкой эффективности  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{MgO}$  катализаторов заключается в неоптимальной методике нанесения активного компонента: традиционный способ с



использованием водных растворов молибдатов ведет к образованию трудно сульфидируемого соединения  $MgMoO_4$ . Безводные методики нанесения (например, с  $CH_3OH$ ) позволяют добиться образования  $CoMoS$  фазы II типа и идентичной активности  $Co(Ni)Mo/MgO$  катализатора в сравнении с его традиционным  $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$  аналогом.

Остается открытым вопрос о структурной стабильности активной фазы в достаточно жестких условиях гидропереработки, в особенности – тяжелых углеводородов ( $350-450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70-150\text{ МПа}$ ). Экспериментально показано, что дезактивация катализатора сопровождается спеканием активной фазы, сегрегацией промотора в отдельные частицы сульфида  $Co_9S_8$  и миграцией в неактивное соединение  $CoAl_2O_4$ , причем доля потерь промотора может составлять 50% [126]. По этой причине необходимо с осторожностью подходить к результатам лабораторных испытаний катализаторов с различной «предысторией» активной фазы, поскольку в таких экспериментах зачастую сравнивается начальная активность, соответствующая первым нескольким дням/неделям работы реального промышленного катализатора, и не учитывается последующая перестройка структуры активного компонента под действием реакционных условий.

### **Нетрадиционные катализаторы гидропереработки**

За последние два десятилетия появилось множество работ, использующих нетрадиционные для области катализаторов гидропереработки композиции, некоторые из которых, впрочем, были успешно внедрены в промышленность. Самым ярким примером такого катализатора являются образцы серии NEBULA, имеющие 4-5-кратную объемную активность в гидроочистке по сравнению с самым эффективным нанесенным аналогом [171]. NEBULA представляет собой ряд массивных катализаторов, состоящих из слоистых гидротальцитоподобных соединений с общей формулой  $(NH_4)_a(X)_b(Mo)_c(W)_dO_z$  (где X – атом промотора), которые получают соосаждением солей соответствующих предшественников из водных растворов. В процессе синтеза такого типа катализаторов возможно добавление определенных поверхностно-активных веществ (бромид октадецилтриметиламмония) для образования двойного смешанного гидроксида, в котором анионы полимолибдата располагаются в достаточно широких «галереях» между слоями гидроксида никеля [172]. Эта марка также является лидером и среди полиметаллических массивных высокодисперсных (Ni-Mo, Co-Mo или Ni-Mo-W) систем на протяжении последних 10 лет [173]. Главными ограничивающими факторами применения таких высокоактивных катализаторов в промышленности являются их высокая стоимость и несоответствие производственного

оборудования необходимому температурному режиму процесса вследствие высокой экзотермичности.

В литературе встречается множество других примеров массивных сульфидных катализаторов –  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NbS}_3$  и их смеси с сульфидами Co, Ni, Mo, W [125]. Также в качестве активного компонента рассматриваются массивные и нанесенные карбиды, нитриды и фосфиды Co, Ni, Mo, W [174–176], активность которых зачастую оказывается выше таковой для традиционного нанесенного  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$  катализатора. Однако, наибольшее внимание среди перечисленных все же получили катализаторы на основе фосфида никеля. Показано, что поверхность нитридов и карбидов в реакционных условиях покрывается сульфидными и SH-группами и механизм каталитических превращений на этих композициях аналогичен уже известному механизму для традиционных сульфидных катализаторов [177,178]. Фосфиды же не подвергаются сульфидированию и имеют два вида специфических активных центров с геометрией тетраэдра для маршрута прямого обессеривания и квадратной пирамиды для маршрута гидрирования [124]. Большим преимуществом карбидов, нитридов и фосфидов перед соответствующими сульфидами металлов является их непревзойденная стабильность в условиях реакции. Тем не менее, на данный момент указанные каталитические системы практически не применяются в промышленности ввиду некоторых технологических сложностей в их масштабном приготовлении.

### **1.3.7 Текстурные характеристики катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов**

Ключевыми проблемами гидропереработки тяжелых углеводородов в неподвижном слое катализатора являются сугубо *диффузионный режим* работы катализатора, при котором большая часть активных центров остается недоступной для высокомолекулярных соединений, и высокая скорость образования *отложений кокса и металлов*, приводящая к блокировке поверхности катализатора [120]. Проблема затрудненной диффузии может быть решена оптимизацией текстуры (внутренняя диффузия), а также размера и формы зерна катализатора (внешняя диффузия).

#### **Влияние формы и размера гранул на активность катализаторов гидропереработки**

Типичные катализаторы гидропереработки в неподвижном слое представляют собой экструдаты с диаметром 1,0-2,0 мм, длиной 2-5 мм и механической прочностью не менее 0,7 кг/мм во избежание разрушения гранул при их транспортировке, загрузке и перепаде давлений [120]. В случае сырья низкого качества часто прибегают к усложнению формы гранул

(двулистник, трилистник, четырехлистник), тем самым значительно повышая внешнюю поверхность зерна (Рисунок 25). Сложная форма экструдатов также увеличивает порозность (долю свободного объема) каталитического слоя, что благоприятствует снижению перепадов давления в реакторе, однако это же свойство приводит к уменьшению эффективной объемной доли катализатора и, как следствие, может в некоторой степени уменьшить конверсию [179]. Снижение характерного размера гранул тоже существенно повышает внешнюю поверхность и увеличивает объемную долю катализатора в реакторе, но неизбежно приводит к высокому сопротивлению каталитического слоя. По этой причине в реакторах с неподвижным слоем (НС) не используют гранулы с характерным размером менее 1 мм.

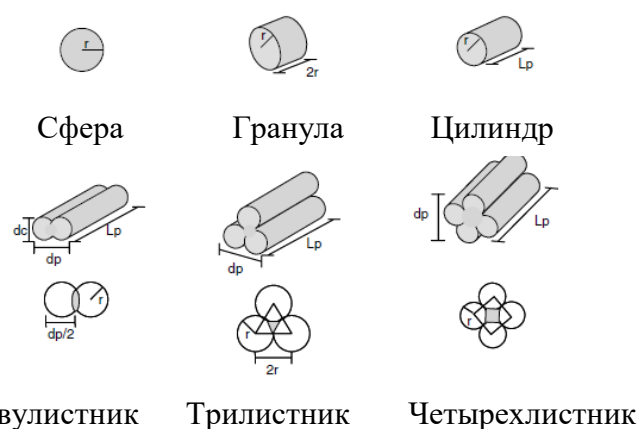


Рисунок 25 – Различные формы гранул, используемые в гидроперерабатывающих процессах в неподвижном слое катализатора [179]

Таким образом, в случае высоковязкого тяжелого сырья с большим количеством примесей целесообразно использовать гранулы катализатора со сложной формой и относительно небольшим размером ( $\sim 1,5-3,0$  мм). Подобные манипуляции позволяют значительно увеличить степень использования катализатора (до 70%) даже в случае небольшого изменения размера зерна (Таблица 4) [180].

Таблица 4 – Влияние внешних параметров гранул на активность в ГОС тяжелого газойля [180]

Форма	Габариты	V/S, мм	Активность*
Цилиндр	0,83 (диаметр) $\times$ 3,7 (длина)	0,189	9,7
Цилиндр	1,2 (диаметр) $\times$ 5,0 (длина)	0,268	7,9
Цилиндр	1,55 (диаметр) $\times$ 5,0 (длина)	0,345	5,7

Форма	Габариты	V/S, мм	Активность*
Кольцо	1,62 × 0,64 × 4,8 (длина)	0,233	8,7
Эллипс	1,9 × 1,0 × 5,0 (длина)	0,262	8,4
Трилистник	1,0 (диаметр) × 5,0 (длина)	0,295	8,2
Порошковая фракция	0,25 × 0,45	0,04	14,0

\*Активность измерялась как конверсия ГОС тяжелого газойля (350°C, 7 МПа) на единицу массы катализатора.

### **Влияние текстурных характеристик на активность катализаторов гидропереработки**

Усовершенствование текстуры катализатора, а именно оптимизация размера и объема пор, также является неотъемлемым условием работы с тяжелыми углеводородами в реакторе с неподвижным слоем. Известно, что средний размер молекулы асфальтена – основного носителя примесных атомов металлов, S, N в тяжелых нефтях – в реакционных условиях обычно составляет  $\leq 2$  нм, что значительно затрудняет диффузию этого соединения в порах катализатора [181]. Традиционные носители на основе оксида алюминия имеют мезопоры размером до 10 нм, которые формально остаются доступными для высокомолекулярного сырья, однако на практике такие катализаторы показывают полную несостоятельность в гидропереработке тяжелых углеводородов.

Связано это, главным образом, со стремительной (порядка нескольких дней) дезактивацией катализатора за счет блокировки мезопор отложениями кокса и сульфидов металлов. Условно дезактивацию разделяют на три временных периода (Рисунок 26): *первый период* отражает резкое падение каталитической активности в течение первых нескольких недель за счет блокировки поверхности носителя более чем на 50% коксовыми отложениями. При этом структура и температура выгорания осажденного кокса может отличаться ввиду различных маршрутов образования этих отложений. Так называемый «плотный» кокс образуется на поверхности графитоподобными слоями конденсированных ароматических молекул путем адсорбции асфальтенов на кислотных центрах носителя с последующим отщеплением боковых алкильных групп и конденсацией. Высокомолекулярные олефины и смолы также могут подвергаться поликонденсации и (дегидро)циклизации с участием кислотных центров на поверхности в условиях недостатка гидрирующей функции катализатора.

Наконец, «рыхлый» кокс откладывается на поверхности при повышении содержания предельных углеводородов в реакционной смеси, являющихся плохими растворителями для асфальтовых молекул. Это вызывает потерю коллоидной стабильности и осаждение асфальтовых агрегатов не только на поверхности катализатора, но и на стенках реактора. В это же время активный компонент может претерпевать отравление координационно ненасыщенных каталитических центров – вакансий серы в фазе  $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$  – путем необратимой адсорбции основных азотсодержащих соединений (производные пиррола, пиридина).

Далее наступает длительный *второй период* стационарной работы катализатора (несколько месяцев - год), когда активность медленно, но неуклонно падает за счет постепенного накопления, помимо кокса, сульфидов металлов V, Ni, Fe, Mg, Ca на поверхности всего катализатора, включая фазу активного компонента. Примечательно, что  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{V}_3\text{S}_4$  проявляют слабую каталитическую активность в гидрировании (хотя в некоторых работах сообщают о 85% активности относительно  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), и этот факт может вызывать на первых этапах даже незначительное повышение конверсии в случае не содержащих  $\text{CoMoS}$  ( $\text{NiMoS}$ ) активной фазы катализаторов ГДМ. И, наконец, *на заключительной стадии* активность катализатора испытывает резкое падение ввиду окончательной блокировки пор и, соответственно, всей удельной поверхности зерна. Содержание осажденных сульфидов металлов в составе катализатора этом этапе может достигать до 100 вес.% [182].

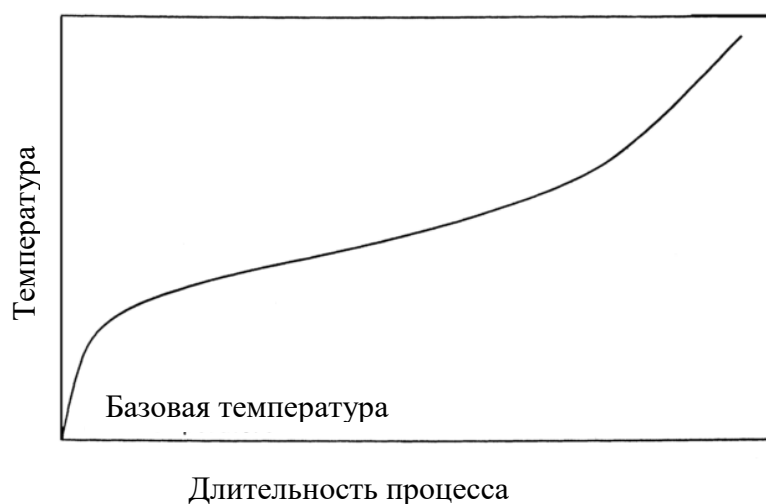


Рисунок 26 – Типичная S-образная кривая дезактивации в координатах подъема температуры – времени при постоянной конверсии [6]

Таким образом, как показывает множество публикаций по этой теме [3-6], отложения появляются в первую очередь в наиболее узких местах – устьях пор, постепенное сужение которых, в конечном итоге, приводит к потере значительной доли объема пор и падению активности катализатора вплоть до нулевого значения. Связная сеть макропор, в частности – иерархическая бимодальная система с макро- и мезопорами – позволяет отсрочить момент полной дезактивации катализатора за счет образования крупных транспортных каналов с широкими устьями и в несколько раз увеличить срок службы катализатора. Однако создание таких иерархических катализаторов с необходимой долей макропор (около 20-30%) зачастую сопряжено с потерей механической прочности материала, что делает катализатор малоприменимым для промышленного использования. Также стоит отметить, что при повышении размера пор падает удельная поверхность катализатора и, соответственно, удельное количество каталитических центров. Если в случае процессов гидродеметаллизации и гидродеасфальтенизации этот фактор не оказывает заметного влияния на эффективность катализатора гидропереработки, то для ГОС, ГДА и ГК уменьшение удельной поверхности непременно сказывается на конверсии сырья [3].

Для поиска оптимального размера пор катализатора предпринимались попытки моделирования дезактивации катализатора в процессе гидропереработки. В первых работах, посвященных этой теме, поднимался вопрос об оптимизации именно мезопористой текстуры для продления срока службы катализатора. Согласно ранним моделям диффузии в пористом пространстве с помощью полуэмпирического уравнения Ренкина [183,184], для эффективного снижения диффузионных затруднений размер мезопор должен в 5-6 раз превышать диаметр молекулы реагента, который может достигать 2-4 нм в случае асфальтенов. В другой экспериментальной работе [184] увеличение среднего размера пор от 6 до 20-25 нм (рассчитанное как  $4V/S$ ) улучшало активность в ГДАс и ГДМ в 4 раза после 500 часов гидропереработки тяжелой нефти марки Boscan Crude, причем дальнейшее возрастание среднего размера пор до 60 нм приводило к уменьшению активности катализатора, в соответствии с вышеописанным прогнозом. Основным недостатком квазигомогенного подхода заключался в использовании среднего размера пор в качестве текстурного параметра, оцененного из данных ртутной порометрии как  $V/S$ . Очевидно, что такая упрощенная оценка не может правильно отражать реальное распределение пор по размерам в материале.

В связи с этим были предприняты попытки в явном виде включить пористую структуру катализатора в рассмотрение процесса дезактивации катализатора [185,186]. Относительно недавняя работа по математическому моделированию дезактивации катализатора

гидропереработки тяжелых углеводородов  $\text{Co(Ni)Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  показала, что иерархические мезо/макропористые катализаторы, имеющие 30% макропор с размером 215 нм и 70% мезопор с размером 30 нм, имеют удвоенный срок службы по сравнению с обычным мезопористым аналогом [187]. Более того, было обнаружено, что иерархическая структура более устойчива к блокировке пор даже по сравнению с оптимизированной мезопористой структурой, имеющей равномерное распределение пор по размеру с максимумом в области 30 нм. В еще одном экспериментальном исследовании [188] было подтверждено, что катализаторы гидропереработки вакуумных остатков Кувейтской нефти, имеющие большую долю макропор 100-300 нм (30-60%), имеют более высокие активности в ГДМ и ГДА, а также менее подвержены к образованию кокса за счет улучшенного транспорта продуктов и реагентов в порах катализатора. В работе подчеркивается, что для повышения степени использования такого типа катализаторов размер мезопор должен быть достаточным для беспрепятственной диффузии реагента, то есть лежать в диапазоне 20-30 нм. Однако, оптимальный размер мезопор для реакций ГДС должен находиться в области 10-25 нм, что согласуется со множеством других данных [167,189].

### **Способы усовершенствования текстуры носителей для катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов**

Таким образом, катализаторы многостадийной гидропереработки тяжелых углеводородов в неподвижном слое должны иметь иерархическую текстуру для увеличения срока эксплуатации катализатора.

Травление кислотами/щелочами является, пожалуй, наиболее простым способом создания макропористых носителей, однако не позволяет точно контролировать размер и объем получаемых пор [190]. Механическая прочность таких материалов остается невысокой ввиду неоднородности и слишком широкого распределения пор по размерам. Обработка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  паром при повышенных температурах ускоряет фазовый переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к сильному спеканию и увеличению размера пор, однако поверхность такого носителя падает до чрезвычайно низких значений (до  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), малопригодных для катализа [191]. Интересный способ получения макропористого оксида алюминия (объем пор  $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ , широкое распределение по размерам с максимумом при 100 нм) предложен в работе [192], где уже готовый коммерческий  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  подвергался простой гидротермальной обработке при 150-300°C. Существенным ограничением этого метода оказалось влияние примесей на процессы растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и перекристаллизации псевдобемита: экспериментально показано, что введение 2 вес.% F в виде фторидов или P в виде фосфатов, а также фенола или уксусной

кислоты сводит на нет любые процессы перестройки структуры за счет сорбции ионов на поверхностных группах оксида. По этой причине такой способ получения макропористого оксида алюминия не находит широкого применения в промышленности ввиду чрезвычайно строгих требований к чистоте исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Во втором методе «снизу-вверх» поры образуются за счет формирования полостей при структурировании (т.е. флокуляции, агрегации, срастании) первичных частиц материала, при этом размер таких полостей будет определяться размером частиц золя/геля и их склонностью к срастанию и спеканию в условиях синтеза. В данном случае контроль распределения пор по размерам осуществляется через регулировку параметров коллоидного раствора предшественника – pH, T, время старения, наличие поверхностно-активных веществ, электролитов, веществ, понижающих/повышающих поверхностное натяжение среды и т.д.

Указанные параметры наиболее хорошо изучены для процесса приготовления оксида алюминия [191]. Наиболее часто используемый в катализе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , как правило, получают из бемита  $\text{AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  или псевдобемита  $\text{AlOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=1,3-1,8$ ) путем прокаливания его в диапазоне температур от 300-450 до 600-900 °С в зависимости от состава и морфологии конкретного предшественника (Схема 1).

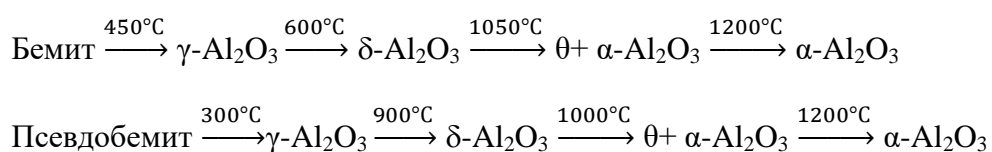


Схема 1 – Порядок фазовых превращений при термообработке бемита и псевдобемита [191]

Текстура в данном случае определяется свойствами исходного (псевдо)бемита и обычно представлена мезопорами: размер пор 3-13 нм, поверхность 200-500 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,3-0,5 см<sup>3</sup>/г [191]. Добавление в псевдобемит бикарбоната аммония в количестве 15-22 вес.% помогает увеличить объем мезопор оксида алюминия до 0,95 см<sup>3</sup>/г, в то время как доля мезопор в области 13-30 нм повышается до 60 %. Также для этих целей могут использоваться формиаты, ацетаты, пропионаты аммония, которые позволяют еще больше повысить средний размер пор (до 35 нм в случае смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), но при этом имеют более высокую стоимость. Перечисленные добавки при выжигании образуют большой объем газообразных продуктов, который может приводить к формированию мезопор. Однако исследователи больше склоняются к мнению, что эти соединения взаимодействуют с реакционными группами на поверхности псевдобемита с образованием участков новых фаз (например, достоверно зарегистрированной кристаллической  $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_6(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)_3x\text{H}_2\text{O}$ ) или обуславливают образование довольно крупных агрегатов первичных частиц, размер полостей между которыми



лежит в диапазоне мезопор. При добавлении ионов некоторых щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) и галогенидов (фтора, хлора), ускоряющих скорость спекания  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в процессе термообработки, можно достичь формирования макропористой текстуры [191]. Введение ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , напротив, повышает устойчивость решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  к спеканию [193].

Перспективный метод приготовления игольчатого оксида алюминия предложен в патенте [194]. Материал с игольчатой структурой (типа «каштан» или «chestnut bar») получают путем травления оксида алюминия минеральными кислотами в присутствии значительного количества солей этих кислот с последующей гидротермальной обработкой при 80-200 °С и термической активацией при 500-1100 °С. Утверждается, что материал имеет слабую кислотность, высокую механическую прочность на раздавливание более 2 кг/мм, высокую емкость по металлам – около 100 вес. %, и исключительную устойчивость к дезактивации отложениями металлов согласно изображенному механизму (Рисунок 27) [119].

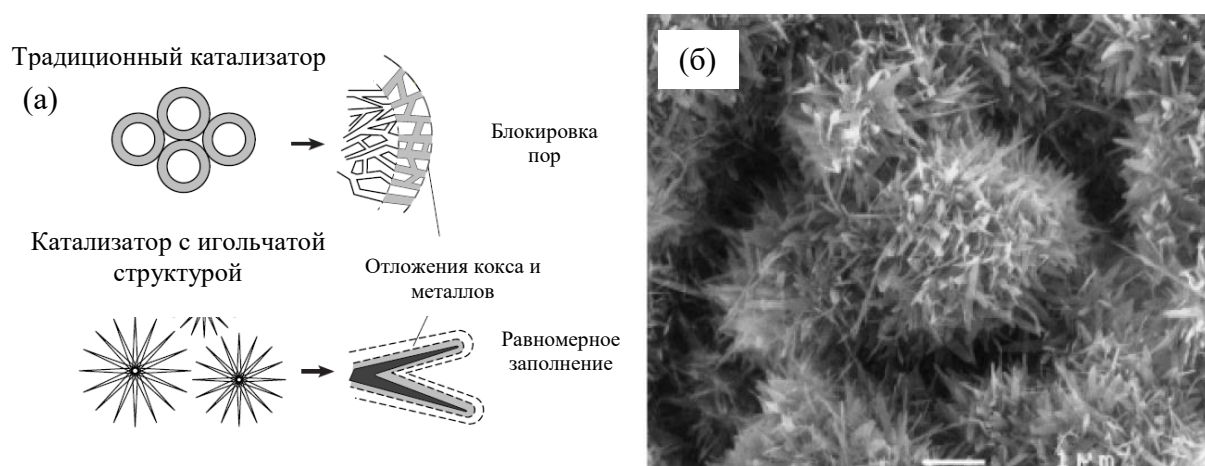


Рисунок 27 – Механизм дезактивации игольчатого катализатора деметаллизации (слева) и снимки сканирующей электронной микроскопии катализатора (справа) [119]

Темплатный метод является более универсальным и широко используется для создания самых разнообразных высокопористых материалов с размером пор от 0,5 до 10 000 нм. В масштабном производстве носителей и катализаторов практикуют добавление недорогих высокомолекулярных наполнителей в виде порошка или концентрированного раствора на стадии пептизации предшественников или формования гранул. Показано, что введение в оксид алюминия низкомолекулярных полимеров (поликарбоновые кислоты С2-22, блок-сополимеры полиэтилен гликоля/полипропилен гликоля/полиэтилен амина, полиэтилен оксид, виниловый спирт, поливинилпирролидон) в количестве до 50 вес. % приводит к существенному увеличению доли мезопор в области 10-50 нм при отсутствии заметного количества макропор

[191]. Аналогичные добавки с высокой молекулярной массой в количестве 20-70 вес.% приводят к появлению широкого распределения пор по размерам от 10 до 8000 нм. В работе [195] для увеличения размера пор использовали крахмал, желатин, агар-агар, декстрин, сахар, целлюлозу, блоксополимеры и измельченные древесные опилки (Рисунок 28). Авторы подчеркивают, что при введении темплата на стадии гидролиза размер пор получаемого материала скорее определяется способностью порообразующей добавки взаимодействовать с группами предшественника, нежели размером частиц темплата.

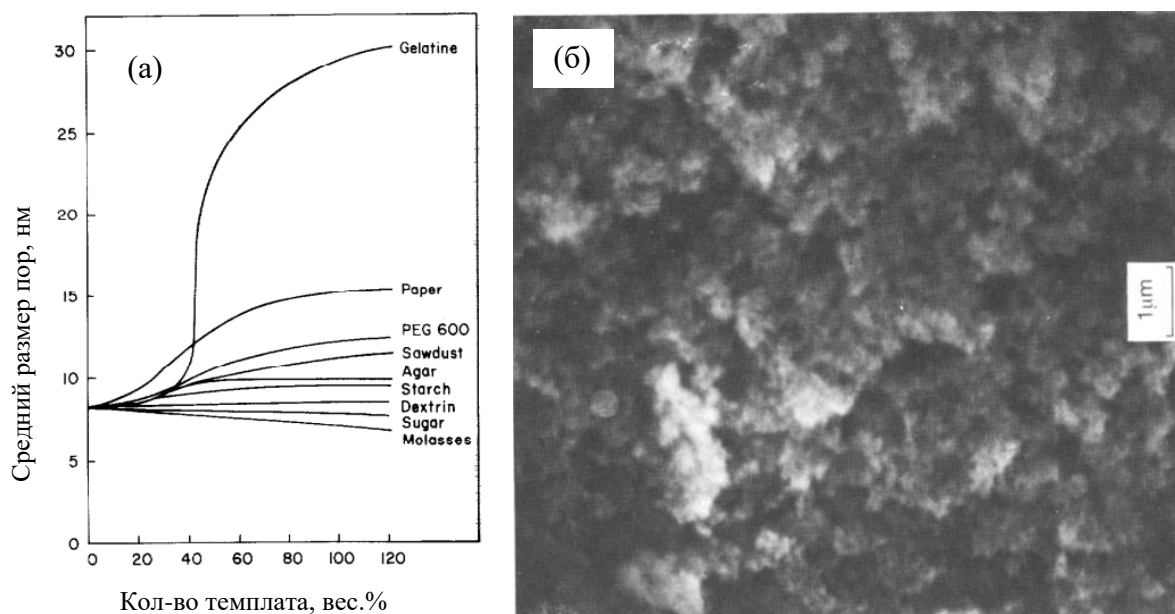


Рисунок 28 – Влияние количества добавленного темплата (сверху-вниз: желатин, целлюлоза, ПЕГ 600, опилки, агар-агар, крахмал, декстрин, сахар, меласса) на средний размер пор оксида алюминия (а) и снимок СЭМ высокопористого оксида алюминия, полученного с использованием желатина в качестве темплата (б) [195]

Вышеописанные «мягкие» темплаты малопригодны для получения текстуры с размером пор более 50 нм, по этой причине для создания развитой макропористой текстуры используют «жесткие» темплаты – различные сажи, частицы искусственных и природных полимеров [196]. Из соображений экономии в качестве высокомолекулярных добавок применяют более дешевые производные метилцеллюлозы, микрокристаллическую целлюлозу, древесный уголь, коксовые остатки, меламин [191]. Количество и размер частиц темплата, как правило, коррелирует с объемом и размером пор конечного материала. Например, введение в предшественники 10 вес.% древесного угля приводит к увеличению объема пор оксида алюминия с 0,4 до 0,7 см<sup>3</sup>/г с долей макропор около 30% и появлению широкого бимодального распределения с максимумами при 5 и 500 нм. Низкая механическая прочность подобных материалов и

сложность точного контроля текстурных характеристик обусловлены неомогенным распределением темплата по объему предшественника. Для преодоления этой проблемы необходимо добавлять сильно диспергированный темплат на ранних стадиях осаждения (псевдо)бемита из растворов, что зачастую невозможно реализовать в промышленных масштабах, либо тщательно подбирать состав экструдированной пасты для более полного смешения компонентов.

Авторам работы [197] удалось получить прочный макропористый оксид алюминия, модифицированный сажей марки Carbon Black, путем оптимизации методики формования пасты. Добавление темплата в количестве 8-18 вес.% позволило увеличить долю макропор размера 150-400 нм до 20% при хорошей механической прочности гранул 0,7-0,9 кг/мм, потерях при истирании 2,5-3,3%. NiMo катализатор, полученный на указанном носителе, ничуть не уступал по прочностным характеристикам коммерческому аналогу. Длительные (600-700 ч) эксперименты по гидропереработке тяжелой нефти марки Maya crude oil в кипящем слое показали, что новый катализатор превосходит коммерческий аналог для процесса H-Oil как по активности в ГДМ, так и по выходу бензиновых и дизельных фракций. Стоит отметить, что свежеприготовленные макропористые катализаторы имели высокое содержание углерода на поверхности после прокали (8-10 вес.%). В связи с этим, повышенная активность может объясняться не только наличием макропор, но и блокировкой сильных кислотных центров, ведущих к коксованию.

Полимерные микросферы, главным коммерческим источником которых служит лакокрасочная промышленность, представляют большой интерес для использования в качестве темплатов, хотя наибольшее освещение эта тема получила, прежде всего, в китайской и корейской научной литературе [198–200]. Полимерные микросферы производятся в виде водных суспензий частиц заданного размера в диапазоне 50-500 нм. Использование водных суспензий полимеров (т.е. латексов) в процессе приготовления пасты позволяет добиться однородного распределения темплата по объему предшественника, и, следовательно, дает возможность точно контролировать текстурные и механические свойства получаемого материала. Катализаторы, полученные таким способом, имеют узкое бимодальное распределение макропор по размерам одновременно с высоким объемом пор и относительно хорошей механической прочностью.

В работе [201] исследовали макропористые CoMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы кипящего слоя в реакции ГОС атмосферных остатков марки Daqing. Образцы, полученные добавлением к

предшественникам полимерных микросфер диаметра 90-300 нм в количестве 20-60 об. %, не только показывали увеличение объема макропор до  $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ , но имели в два раза больший объем мезопор (Рисунок 29). Все макропористые катализаторы, исследованные в работе, показывали на 10-40% большую активность в ГОС, причем наилучшие результаты проявлял образец с наибольшим размером и объемом пор. Стоит отметить, что для повышения стабильности структуры носители предварительно обрабатывались паром при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , что, несомненно, должно было привести к спеканию носителя и потере части мезопористой текстуры.

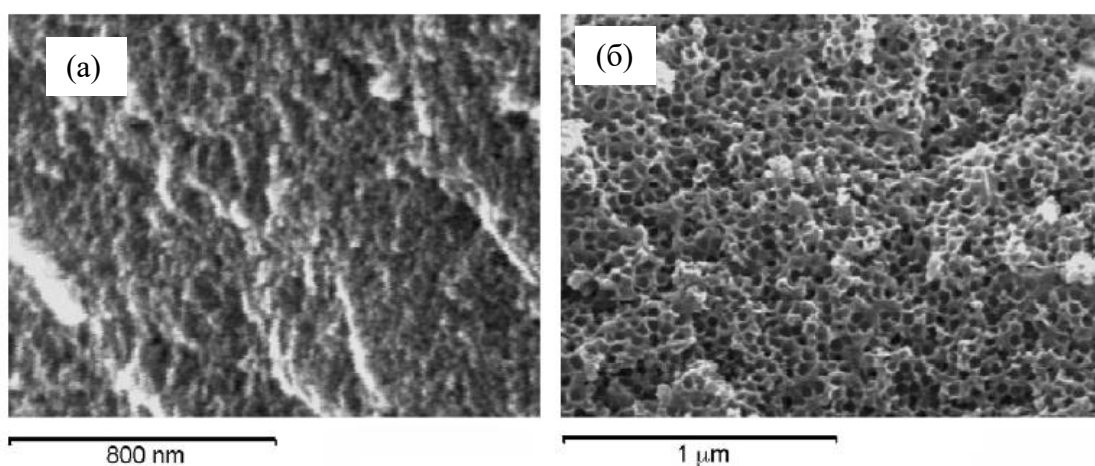


Рисунок 29 – Снимки сканирующей электронной микроскопии традиционного (слева) и макро-мезопористого (справа) катализатора ГОС, полученного темплатным методом с помощью полимерных микросфер диаметра 350 нм в количестве 40 вес.%

В работе [202] сравнивали свойства макропористых катализаторов, полученных с помощью полистирольных латексов (20 вес.%) и коксовых остатков (10 вес.%), и их активности в каталитическом крекинге тяжелых атмосферных остатков марки Daqing (Рисунок 30).

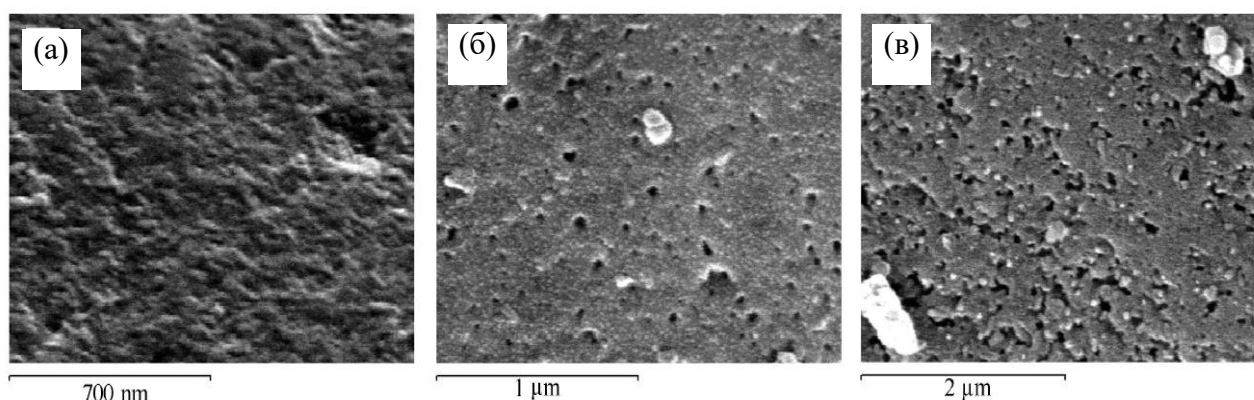


Рисунок 30 – Снимки СЭМ традиционного (а) и макро-мезопористого катализатора гидрокрекинга в кипящем слое, полученного темплатным методом с помощью полимерных

микросфер (350 нм) в количестве 20 вес.% (б) и коксового остатка в количестве 10 вес.% (в)

Оба образца после паровой обработки имели близкие текстурные свойства (объем пор около 0,3 см<sup>3</sup>/г и удельная поверхность 160-170 м<sup>2</sup>/г) и, соответственно, схожие величины конверсии – примерно на 10% большую конверсию тяжелых и на 10% больший выход жидких фракций.

Использование вакуумного остатка нефти Liaohu heavy oil в качестве порообразующего агента также встречается в литературе [203]. Введение 10-30% темплата позволило получить мезопористый материал с порами в диапазоне 30-70 нм и объемом пор до 0,8 см<sup>3</sup>/г. Развитая мезопористая текстура позволила увеличить эффективный коэффициент диффузии реагентов почти в 3 раза по сравнению с традиционным носителем.

### **1.3.8 Кислотно-основные характеристики катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов**

Рассуждая о дезактивации, нельзя обойти стороной кислотно-основные характеристики катализатора, поскольку кислотно-основные центры напрямую участвуют в превращениях молекул, в том числе с образованием кокса и сульфидов металлов [167]. Установлено, что люисовские кислотные центры ответственны за адсорбцию гетероциклических соединений на поверхности, в то время как брэнстедовские центры предоставляют протоны для реакций гидрокрекинга, изомеризации, поликондексации, (дегидро)циклизации. Очевидно, что в отсутствие значительной гидрирующей функции асфальтеновые молекулы, прочно сорбированные на сильных кислотных центрах, будут иметь достаточно долгое время жизни для участия в нежелательных реакциях конденсации с образованием кокса. Во избежание чрезмерного коксования силу и количество кислотных центров катализатора вынуждены подавлять различными основными добавками, при этом активность катализатора в гидрокрекинге, гидрировании и гидроочистке, как правило, падает.

#### **Кислотные добавки**

Наиболее простой с технологической точки зрения способ изменения силы и/или количества кислотных центров состоит в модификации носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различными добавками в небольших количествах до 5-10 вес.% [204]. Традиционно в катализе в качестве кислотных добавок различной силы используют галогениды (NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl), сульфаты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), фосфаты (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), борную кислоту (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), растворимые предшественники SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

которые, как правило, увеличивают силу льюисовских кислотных центров и способствуют появлению относительно сильных или средних брэнстедовских центров. Хотя указанные модификаторы активно используются в нефтепереработке и нефтехимии с начала XX века в катализаторах риформинга, алкилирования, скелетной изомеризации и т. д., в настоящее время сфера их применения также распространяется на процессы глубокой гидроочистки, в том числе предпринимаются попытки улучшить с их помощью активность катализаторов в гидропереработке тяжелых фракций [120].

Показано, что фосфаты в количестве до 3-4 вес.% дезактивируют наиболее сильные льюисовские центры на поверхности  $Al_2O_3$ , но при этом образуют брэнстедовские кислотные центры средней силы [205]. В гидропереработке синтетической канадской нефти допированные катализаторы были более подвержены образованию кокса во всем диапазоне концентраций P. Тем не менее, авторы отмечают улучшенную активность таких систем в гидроочистке сырья, имеющего высокое содержание азота (до 0,9 вес.%), который, как известно, является сильным каталитическим ядом для кислотных центров. Испытания аналогичных катализаторов в гидропереработке тяжелой нефти Maya crude oil [206] показали, что модификация фосфатами улучшает конверсию асфальтенов, но также увеличивает коксообразование по сравнению с недопированным аналогом.

Аналогично, добавки  $F^-$  в количестве до 5 вес.% уменьшают содержание льюисовских центров и приводят к появлению сильных брэнстедовских центров [207], [208]. Увеличение брэнстедовской кислотности, как показано, благоприятно сказывается на ГОС и особенно ГДА традиционных нефтей.

Были предприняты попытки сравнить активность на модельных смесях и в переработке тяжелой нефти Maya crude oil катализаторов на основе кислотных смешанных оксидов  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$ ,  $Al_2O_3-B_2O_3$  и основных  $Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $Al_2O_3-MgO$ , содержащих 9 вес.% добавки. Селективность в гидрировании уменьшалась согласно последовательности  $B_2O_3 > SiO_2 > TiO_2 > Al_2O_3$  (без добавки)  $> ZrO_2 > MgO$ , полностью коррелирующей с силой кислотных центров материалов, причем для всех добавок общая величина конверсии была выше, чем для  $CoMo/Al_2O_3$ . Тем не менее,  $CoMo/Al_2O_3-B_2O_3$ , имеющий высокие начальные (120 ч) активности в ГОС и ГДАс, претерпевал быструю дезактивацию при испытаниях на реальном сырье [209]. Аналогичные результаты – высокая начальная активность и быстрая дезактивация – наблюдались в исследованиях  $Co(Ni)Mo$  катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3-TiO_2$  (5 вес.%  $TiO_2$ ) [210]. Утверждается, что положительный эффект  $TiO_2$  в реакциях гидроочистки

достигается за счет передачи электронов с донорных центров  $Ti^{3+}$  на  $MoS_2$ , что ослабляет связь Mo-S и увеличивает концентрацию вакансий серы, т.е. каталитически активных центров.

Согласно описанным фактам, в случае гидропереработки тяжелых фракций следует избегать введения «кислотных» добавок, однако механизмы их воздействия на активность катализатора не ограничиваются только модификацией поверхностных центров носителя. Во многих работах указывается, что примеси подобного рода уменьшают интенсивность взаимодействия активного компонента с носителем и приводят к некоторому укрупнению частиц фазы  $Co(Ni)MoS$ , тем самым значительно увеличивая гидрирующую активность катализатора и снижая скорость образования кокса [211]. При дальнейшем увеличении содержания кислотной добавки вклад реакций крекинга и конденсации на поверхности носителя начинает преобладать над вкладом реакции гидрирования, и стабильность катализатора падает. Таким образом, кислотные добавки в очень ограниченных количествах могут благоприятно сказываться на активности катализатора за счет улучшения гидрирующей функции  $Co(Ni)MoS$  компонента, но их состав и оптимальное количество необходимо тщательно подбирать для каждого типа сырья. По-видимому, в случае экстротяжелых углеводородов введение слабой кислотной добавки целесообразно только для катализаторов на самых последних стадиях гидропереработки.

### **Основные добавки**

Среди добавок модификаторов основного характера, понижающих кислотную функцию катализатора, можно перечислить щелочи, соли щелочных и щелочноземельных металлов (карбонаты, сульфаты, фосфаты, галогениды), предшественники оксидов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $ZrO_2$ , формирующие, как правило, льюисовские кислотные центры слабой силы и основные брэнстедовские группы [212].

«Средние» льюисовские кислотные центры оксида алюминия можно интерпретировать как электронодефицитную характеристику поверхности материала. С точки зрения концепции электронной плотности, ионы щелочных и щелочноземельных металлов приносят дополнительную электронную плотность, что снижает электронодефицитность и, следовательно, силу кислотных центров материала. Тогда, согласно этой гипотезе, основные свойства щелочных добавок должны увеличиваться в ряду  $Li^+ < Na^+ < K^+$ , что подтверждается в работе [213] для  $CoMo/Al_2O_3$ , модифицированного Li в количестве до 0,9 вес.%, Na до 2,9 вес.% и K до 4,1 вес.%. Как показали эксперименты на битумах марки Athabasca bitumen, введение ионов натрия и калия во всем диапазоне концентраций приводит к падению активности катализатора в реакциях ГОС и ГДА, снижению конверсии смол и уменьшению

коксообразования. Однако активность и стабильность Li-допированных катализаторов была, в среднем, выше Na- и K-допированных аналогов и имела ярко выраженный максимум при концентрации Li 0,18 вес.%, выше которой эффективность катализатора резко падала и существенно возрастала скорость образования кокса. Стоит отметить, что спустя много лет J. Ancheuta и соавторы исследовали активность уже фосфорсодержащего CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, допированного 0,18 вес.% Li, в гидропереработке Maya heavy crude, однако не обнаружили заметных изменений в конверсиях, гидроочистке или скорости дезактивации [210].

В работе авторов M. Marafi и A. Stanislaus [214] тоже отмечается интересная особенность – допированный натрием в количестве 1-5 вес.% катализатор CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывал большую тенденцию к коксованию, чем его недопированный аналог. Этот эффект авторы связывали с чрезмерным снижением гидрирующей активности катализатора из-за взаимодействия натрия с молибдатами с образованием неактивной фазы. Катастрофическое падение гидрирующей активности при введении щелочных добавок наблюдали и в работах российских авторов на модельных системах: катализатор, модифицированный более 1,5 вес.% K<sup>+</sup> на стадии приготовления, показывал существенно более низкую активность в гидрирующем маршруте ГОС по сравнению с образцом сравнения [215].

В исследованиях китайских коллег показано, что добавки Li снижают силу льюисовских кислотных центров носителя, не меняя общего количества центров, что приводит к уменьшению коксообразования на поверхности катализатора, как и следовало ожидать от таких систем [215]. В другой работе [207] продемонстрирован положительный эффект очень малых количеств Li (0,05-0,90 вес.%) в CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY на величину конверсии модельного сырья в присутствии сильного ингибитора кислотных центров катализатора – хинолина. Помимо прочего, утверждается, что Li повышает степень сульфидирования катализатора за счет уменьшения взаимодействия активного компонента с поверхностью.

Введение в состав носителя добавок Mg приводит к некоторому снижению активности в гидроочистке, однако существенно снижает скорость образования кокса. M. Zdrzil в своих работах [170] указывает на тот факт, что уменьшение активности в ГОС и ГДА связаны не с электронодонорными свойствами поверхности, а с неправильной методикой нанесения предшественников активного компонента из водных растворов, что недопустимо в присутствии значительного количества гигроскопичных основных модификаторов. Однако правильно приготовленные Co(Ni)Mo/MgO катализаторы могут проявлять большую активность в ГОС модельного и реального сырья. Так, в ГОС традиционной нефти и смазочных масел CoMo/MgO показывал на 40-80% большую активность по сравнению с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спустя 300 ч реакции



при одинаковых начальных активностях образцов, что еще раз подтверждает его повышенную устойчивость к коксообразованию по сравнению с алюмооксидными катализаторами. Тем не менее, активности в ГДА и гидрокрекинге, как правило, оказываются существенно ниже из-за уменьшенной кислотной функции носителя [216].

Достаточно перспективные результаты показали Co(Ni)Mo катализаторы на основе смешанного носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (1:1), имеющие сниженную кислотность поверхности, но при этом достаточное количество центров слабой и средней силы для эффективного осуществления указанных реакций [217]. Показано, что даже введение небольшого количества Mg (от 5 вес.% MgO) существенно снижает кислотные характеристики носителя [218].

Также встречаются исследования носителей на основе смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{ZrO}_2$ , и даже  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  [219], хотя последние два, очевидно, вряд ли найдут промышленное применение в ближайшем будущем. В ряду оксидов  $\text{MgO} \rightarrow \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  оксид циркония считается скорее нейтрально-основной добавкой, до небольшой степени снижающей кислотность поверхности по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и улучшающей его устойчивость к деактивации [220]. В работе [221] проведено всестороннее сравнительное исследование смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (5 вес.% добавки) в качестве носителей для CoMo катализаторов гидропереработки тяжелой нефти Maya Crude oil. Показано, что MgO-содержащий катализатор имеет наибольшую активность в ГДМ и уменьшенную тенденцию к коксообразованию наряду с  $\text{ZrO}_2$ -модифицированным катализатором (Рисунок 31).

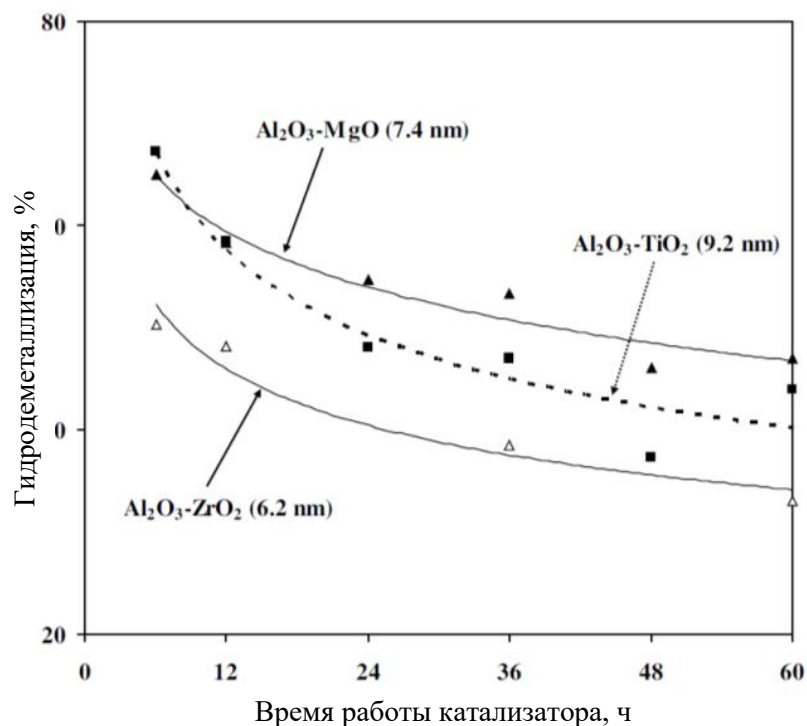


Рисунок 31 – Активность катализаторов на основе смешанных оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO в ГДМ Maya Crude oil

### Природные минералы

Недорогие и доступные природные минералы, обладающие различными кислотно-основными свойствами, интенсивно использовались и используются в промышленности для процессов, сопряженных с получением/использованием синтез-газа, этерификации, дегидратации, а также в каталитическом крекинге нефтяного сырья (с 1936 по 1940 гг) [222].

Особенно широкое применение в производстве топлив находят микропористые глины со слоистой структурой, имеющие высокую удельную поверхность и достаточное количество брэнстедовских и льюисовских кислотных центров [212]. Среди них наиболее часто в каталитическом крекинге применяют *каолин*, имеющий в своем составе минерал каолинит (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), кварц (SiO<sub>2</sub>), кислый цеолит фожазит, анатаз (TiO<sub>2</sub>), цеолит анальцим (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O), нефелин (NaAlSiO<sub>4</sub>), продукт превращений каолинита минерал иллит (K<sub>0.75</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>0.25</sub>)Al<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>((H<sub>2</sub>O)<sub>0.75</sub>(OH)<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>, а также другие соединения кальция, магния, калия. Такие материалы, как правило, имеют слабые/средние кислотные центры либо почти нейтральные кислотно-основные характеристики за счет эффекта нейтрализации ионами щелочных и щелочноземельных элементов. Выше температуры 550°C каолин разлагается на аморфный алюмосиликат метакаолин с аналогичной кислотностью и высокой удельной поверхностью.

Помимо каолина, в промышленности также используется слоистый алюмосиликат галлуазит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), считающийся более гидратированным аналогом каолинита, и глинистые минералы группы смектита ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), характеризующиеся более высокими сорбционными свойствами и большей склонностью к набуханию в воде. Наиболее распространенными представителями группы смектитов являются глины монтмориллонит, бентонит с примерной формулой  $(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и сапонит  $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , имеющие меньшую удельную поверхность, а также более низкую кислотность и даже некоторую основность по сравнению с каолином благодаря повышенному содержанию щелочных/щелочноземельных металлов. При нагревании до  $200^\circ\text{C}$  минерал теряет молекулы воды, заключенные между слоями алюмосиликата, а выше  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  полностью разлагается на смесь кристаллических фаз.

Среди природных минералов с ярко выраженными основными характеристиками можно перечислить известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), стабильный до  $900^\circ\text{C}$ , доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), разлагающийся при  $700^\circ\text{C}$ , оливин ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), силикаты лития ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). Их использование, как правило, ограничено удалением кислых оксидов  $\text{SO}_2$  из газообразных отходов нефте- и перерабатывающего производства и использованием в качестве катализаторов паровой конверсии биомассы. Основной минерал сепиолит  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  обладает игольчатой текстурой и высокой удельной поверхностью (до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ), однако из-за плохой термической стабильности (до  $450^\circ\text{C}$ ) он не получил широкого распространения в каталитических приложениях [212].

### **Модифицированные природные материалы**

Силы и количества собственных кислотно-основных групп описанных минералов, как правило, недостаточно для использования в промышленности в качестве катализаторов. По этой причине практически все природные минералы модифицируют кислотными либо основными добавками для получения желаемых характеристик. В настоящий момент существует множество коммерческих катализаторов для нужд нефтяной промышленности на основе монтмориллонита, обработанного минеральными кислотами. Также встречаются катализаторы на основе активированного сапонита и других смектитов для нефтехимии и нефтепереработки [223]. Обработка кислотой позволяет удалить часть щелочных и щелочноземельных металлов, повысить удельную поверхность (в некоторых случаях) и образовать средние/сильных льюисовские центры, а также множество дополнительных слабых бренстедовских центров.

Распространенным методом модификации слоистых глинистых минералов является ионный обмен включенных между слоями элементов Mg, Al на поликатион состава  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  с образованием нового класса материалов – армированные глины (Pillared clays, PILC), имеющих больший размер пор (до 2 нм) и достаточно высокую термическую стабильность (до 750 °С). PILC имеют сильные льюисовские кислотные центры и слабые/средние брэнстедовские центры. Вместо  $Al_{13}$  поликатиона могут использоваться аналогичные соединения Cr, Ga, Ti, Zr. Также по отношению к глинам можно применять темплатный метод с введением ПАВ для образования развитой мезопористой текстуры. Глинистые материалы с выраженными основными свойствами также можно получать искусственным путем, как были получены синтетический смектит лапонит примерной структуры  $Si_8[Mg_6](OH,F)_4O_{20} \cdot mH_2O$ , лизардит  $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$  и тальк  $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ , являющиеся Mg-аналогами слоистого каолина и пиррофиллита [212].

### **Обобщающие выводы к разделу 1.3**

Выбор способа приготовления и предшественников активной фазы катализатора является чрезвычайно важной задачей для создания эффективного катализатора гидроочистки, особенно если речь идет о катализаторах обессеривания для получения дизельной фракции с ультранизким содержанием примесей серы. Такому запросу удовлетворяют как многие виды высокоактивных массивных катализаторов (например, серии NEBULA), нетрадиционные композиции из нитридов, карбидов и фосфидов переходных металлов, так и усовершенствованные нанесенные  $Co(Ni)Mo(W)S$  катализаторы, приготовленные в присутствии различных добавок (P, B, Si и др.) и комплексообразователей.

Однако гидропереработка тяжелых углеводородов осложнена высокой концентрацией металлов, серы, азота, смол и асфальтенов, а также необходимостью значительно повышать температуру и давление процесса для получения продукта с приемлемыми эксплуатационными или коммерческими характеристиками. В таких условиях эффективность катализатора в большей степени определяется устойчивостью к коксообразованию и отложениям металлов, нежели активностью в гидроочистке или гидрокрекинге. Наоборот, высокая каталитическая активность неизбежно приводит к быстрой дезактивации катализатора в условиях гидропереработки тяжелых углеводородов, о чем неоднократно упоминается в соответствующей литературе [224]. По этой причине для процесса гидропереработки тяжелого углеводородного сырья разумно подбирать способ приготовления активной фазы, отвечающий наименьшим финансовым и технологическим затратам. Среди описанных методик наиболее подходящим вариантом можно назвать получение нанесенного NiMoS катализатора с высокой

гидрирующей активностью (для уменьшения коксообразования) методом пропитки по влагоемкости с использованием карбоновых кислот в качестве недорогого комплексообразователя.

Существует широкий набор методов получения иерархически пористых носителей на основе оксида алюминия с заданными текстурными характеристиками, отвечающими требованию конкретной стадии гидроперерабатывающего процесса. В условиях промышленного производства, для получения носителей с развитой мезопористой текстурой (размер пор до 10 нм) наиболее подходящими способами можно считать методы перекристаллизации/соосаждения с добавками, повышающими размер пор. Для получения мезо-макропористой текстуры наибольший интерес представляют темплатные методы с использованием недорогих порообразующих агентов (сажи, кокс, биомасса, полимерные микросферы, желатин и т.д.). Выбор конкретного темплата определяется требуемым объемом и размером пор, а также необходимыми прочностными характеристиками. Очевидно, что носитель с высоким объемом ( $> 1 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и большим размером ( $> 100 \text{ нм}$ ) пор требует более точного контроля текстурных параметров для сохранения механической прочности, поэтому в данном случае в качестве темплата целесообразно использовать латекс из полимерных микросфер с легко регулируемым диаметром и химией поверхности. Для получения носителя с меньшим объемом и размером пор возможно применение в качестве порообразователей порошков кокса, сажи, полученных из отходов нефтеперерабатывающего производства, однако в этом случае необходимо точно подбирать условия приготовления для каждой партии темплата.

Исходя из литературных данных, можно заключить, что сильноокислые добавки в составе катализаторов гидропереработки тяжелой нефти и остатков не проявляют тех положительных эффектов, что наблюдаются в случае работы с традиционным сырьем, а именно: повышение активности в ГОС, ГДА, ГДАс, увеличение конверсии, селективности в гидрировании - по причине стремительного коксования и дезактивации катализатора. К таким добавкам можно отнести все цеолиты в протонной форме, алюмосиликаты,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , кислые глины, а также модификаторы, имеющие в своем составе ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

Хотя уменьшение силы кислотных центров не увеличивает активности в указанных выше реакциях, но значительно продлевает время жизни катализатора благодаря подавлению сорбции асфальтенов и реакций их поликонденсации. К модификаторам, уменьшающим силу основных центров, относят катионы щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca) металлов,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Следует отметить, что подбор содержания основной добавки должен

проводиться с особой тщательностью, поскольку высокое содержание такого модификатора может существенно ухудшить активность Co(Ni)MoS фазы.

Использование основных либо нейтральных природных минералов в качестве катализатора защитного слоя представляется весьма привлекательным ввиду их невысокой стоимости, термостабильности и подходящих кислотно-основных и сорбционных характеристик. Однако для достижения наилучшей активности все равно потребуется тонкая настройка их кислотно-основных параметров, т.е. модификация поверхности кислотами/основаниями, подбираемая индивидуально для каждой партии минерала. Также нельзя не упомянуть некоторые сложности эксплуатации (транспортировка, хранение, загрузка) всех основных оксидов и минералов, связанные с их высокой гигроскопичностью и поглощением CO<sub>2</sub> из воздуха, что зачастую приводит к необратимому изменению текстурных свойств материала.

### **Постановка целей и задач исследования**

Представленный анализ литературы по методам приготовления и применению полимерных микросфер, подходам к созданию иерархически пористых материалов и их использованию в гидропереработке тяжелой нефти свидетельствует о бурном развитии указанных направлений исследования в мире. В связи с этим в данной работе была поставлена следующая цель: разработать методы синтеза полимерных микросфер с различным диаметром и темплатный метод приготовления иерархически пористых материалов с их использованием, а также апробировать некоторые из полученных образцов в каталитических и адсорбционных приложениях. Поскольку полимерные микросферы, используемые для создания иерархической текстуры в качестве темплата, сами представляют большой интерес благодаря настраиваемому размеру частиц и варьируемой химии поверхности, было также предложено исследовать эти объекты в биомедицинских приложениях. С учетом современных тенденций в исследуемых тематиках, цели работы были детализированы следующим образом:

1. Синтез моодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром в диапазоне от 0,5 до 5 мкм методом дисперсионной полимеризации;
2. Синтез моодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром в диапазоне от 50 до 1000 нм и различными функциональными группами (-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(NH)NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) методом эмульсионной полимеризации;
3. Приготовление и характеристика иерархически пористых оксидов ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> с упорядоченной системой макропор темплатным методом с использованием полимерных микросфер;

4. Приготовление и характеристика гранулированных иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , природных минералов (сепиолит, алюмосиликат) с заданными текстурными характеристиками: удельный общий объем пор до  $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , доля макропор до 50%, размер макропор от 100 нм до 10 мкм;
5. Исследование свойств полученных темплатным методом образцов  $\text{CaO}$  во множественных циклах адсорбции/десорбции  $\text{CO}_2$ ;
6. Исследование свойств катализаторов, нанесенных на иерархически пористые образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в процессах гидропереработки тяжелой нефти.
7. Апробация полученных полимерных микросфер в биомедицинских приложениях: исследовании проникающей способности аэрозолей из микросфер различного диаметра в органы мышей и использование полимерных микросфер в качестве основы для иммунодиагностических тест-систем.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Используемые реактивы

Для приготовления полимерных микросфер использовались следующие реактивы: стирол (Ч, 1 % гидрохинона, ООО «Ангара-реактив» и «Реахим»), метилметакрилат (99%, стабилизированный, Acros Organics), персульфат калия (99+%, Acros Organics), персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , (ХЧ, "Реахим"), 2,2'-Азобис(2-метилпропионитрил) (ООО «Кемикал-лайн»), 4,4'-Азобис(4-циановалериановая кислота) (> 98%, Aldrich), 2,2'- Азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (98%, Acros Organics), гидроксид натрия NaOH (ЧДА, Реахим), стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  (ХЧ, «Реахим»), 10-ундеценная кислота (99 %, Acros Organics), малеиновая кислота (ХЧ, «Реахим»), метакриловая кислота (ХЧ, «Реахим»), лаурилсульфат натрия (ХЧ, «Реахим»), поливинилпирролидон (M= 40 000 Да, Sigma-Aldrich), этанол (ОАО «Кемеровская фармацевтическая фабрика» 95 %), ацетон (ОСЧ 9-5 ОП-2, ЗАО «База №1 Химреактивов»), бутанол-1 (ХЧ, «Союзхимпром»), пропанол-2 (ХЧ, ЗАО «База №1 химреактивов» и ОСЧ, «Реахим»), 2-этоксиэтанол (ЧДА, ЗАО «База №1 химреактивов»), толуол (ОСЧ, ЗАО «База №1 Химреактивов»), этиленгликоль (ХЧ, «Реахим»). Для нанесения флуоресцентной краски на полимерные микросферы использовались цианиновые красители марки Cy5 и Cy5.5 (99%, ThermoFisher).

Для получения материалов с макропористой текстурой применялись следующие реагенты: пропоксид циркония  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$  (70 % p-p в PrOH, Acrosorganics), изопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  или пропоксид титана  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  (98+%, «ACROS Organics»), бутоксид титана  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (99% , «ACROS Organics»), хлорид олова  $\text{SnCl}_4$  (IV) (Ч, «Реахим»), хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$  (Ч, «Реахим», перекристаллизован), карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (ХЧ, «Реахим»), оксалат алюминия гидрат  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ч, «Реахим»), лантан азотнокислый шестиводный  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ, «ЭКРОС»), железо (III) азотнокислое девятиводное  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ, «Реахим»), псевдобемит AlOОН марок ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань (потеря массы при прокаливании 22%), АО СКТБ «Катализатор» (потеря массы при прокаливании 22%), Sasol Alumina, природный алюмосиликат («голубая глина» ООО «ИнвестТехнология»), сепиолит (ООО «АНЕКСТ» 2010, Москва, Россия), поли(этиленгликоль) (Sigma-Aldrich), кислота азотная (ХЧ, «Реахим»). Образцы микросталлов и нанокристаллов цеолитов, используемые для приготовления катализаторов гидропереработки тяжелой нефти, были синтезированы Сашкиной К.А. и Ци Чжие в группе темплатного синтеза.



Растворы предшественника активного компонента катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов получали с использованием аммония гептамолибдата тетрагидрата  $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar), кобальта (II) нитрата гексагидрата  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, Реахим), никеля (II) нитрата гексагидрата  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), лимонной кислоты моногидрата  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ЧДА, Реахим). Для сульфидирования предшественника активного компонента использовали диметилдисульфид (Ч, «Компонент-реактив»).

## 2.2 Синтез полимерных микросфер

### Получение полимерных микросфер методом эмульсионной полимеризации

Базовая методика получения полимерных микросфер заключается в следующем: в стеклянный реактор объемом от 1 до 15 л, снабженный обратным холодильником, лопастной мешалкой и капилляром для продувания азотом, загружали необходимое количество дистиллированной воды, соразворителя (если необходимо), эмульгатора (если необходимо) и термостатировали при заданной температуре в течение 1-2 ч. Мономер очищали от ингибитора полимеризации четырехкратной экстракцией 0,1 М водным раствором NaOH и последующим четырехкратным промыванием дистиллированной водой. Подготовленный мономер заливали в реактор при интенсивном перемешивании (~200 об/мин) для создания стабильной эмульсии. Необходимое количество инициатора растворяли в 100 мл воды и добавляли в реакционную смесь, которая приобретала молочно-белый цвет спустя 10-40 мин с момента начала полимеризации. Конверсия мономера достигала максимума (85-95%) через 6-10 часов реакции, однако полученный латекс выдерживали при повышенной температуре и интенсивном перемешивании еще 2-6 часов для полного испарения непрореагировавшего мономера из реакционной смеси. Полученный латекс имел концентрацию в диапазоне 1-10 вес.%. Конкретные рецептуры синтезов полимерных микросфер приведены в Приложениях 1 и 2.

### Получение полимерных микросфер методом дисперсионной полимеризации

В термостатируемый при 50 °С стеклянный реактор, снабженный лопастной мешалкой, обратным холодильником и капилляром для продувания азотом, помещали заданное количество органического растворителя (или смеси растворителей) с растворенным стабилизатором. Смесь интенсивно перемешивали (170-250 об/мин) не менее 30 мин для удаления растворенного кислорода. Мономер, сшивающий агент (если необходимо) и инициатор смешивали в нужных пропорциях с помощью магнитной мешалки и добавляли в реактор. Для иницирования полимеризации температуру в термостате поднимали до 60-85 °С.

В некоторых случаях температура реакционной смеси поднималась до приливания раствора инициатора. Реакция протекала в течение 15-24 часов.

Конкретный состав реакционной смеси для синтеза полимерных микросфер методом дисперсионной полимеризации приведен в Приложениях 3, 4 и 5.

### **Модификация полимерных микросфер для их последующего использования в качестве основы для иммунодиагностических наборов**

Модификация полимерных микросфер с размером 4 мкм проводилась с два этапа: формирование на поверхности частиц карбоксильных групп и нанесение флуоресцентного красителя диффузионным методом. Для решения первой задачи 100 мл очищенной от примесей мономера и стабилизатора 5 вес.% суспензии микросфер, содержащей 10 об.% этанола, помещали в термостатируемый при 50°C стеклянный реактор (V=150 мл), снабженный холодильником, капилляром для продувания азота и верхнеприводной мешалкой. В реакционную смесь добавляли 3 мл метакриловой кислоты, оставляли для перемешивания на 30 мин, после чего добавляли раствор 0,02 г персульфата аммония в 10 мл воды и повышали температуру до 65°C. Полученные после 5 часов полимеризации частицы очищали от примесей непрореагировавшего мономера трехкратным промыванием в этаноле и слабым водным раствором аммиака, а затем переводили в форму водной суспензии с pH=7.

Для нанесения красителей 5 мл 6 вес.% водной суспензии микросфер с карбоксильными группами помещали в стеклянный реактор объемом 10 мл, термостатируемый при 50°C и снабженный магнитной мешалкой. Далее 500 мкл раствора смеси красителей Cy5 и Cy5.5 (1:1 по массе) в тетрагидрофуране с концентрацией 0,2 мг/мл эмульгировали в 1 мл 2 вес.% раствора P127 в воде в течение 15 мин. Полученную эмульсию прибавляли к суспензии микросфер и оставляли перемешиваться в течение 12 часов. По окончании процесса полученную окрашенную суспензию трехкратно промывали этанолом и водой для удаления неадсорбированного красителя.

## **2.3 Приготовление иерархически пористых оксидов**

### **Приготовление иерархически пористого ZrO<sub>2</sub>**

Синтез 3D-упорядоченного макропористого оксида циркония проводили темплатным методом с использованием полимерных микросфер. Для этого темплат – сухой остаток, полученный в результате сушки, центрифугирования либо вымораживания полимерного латекса – измельчали в керамической ступке. Отдельно готовили раствор Zr(OPr)<sub>4</sub>,

разбавленный безводным  $i\text{PrOH}$  в определенном соотношении для уменьшения вязкости. Полимерный темплат с заданным размером микросфер равномерно пропитывали раствором предшественника и перемешивали для получения однородной пасты. Полученную смесь, если необходимо, подвергали гидролизу при комнатной температуре в атмосфере, насыщенной парами воды, в течение 12 часов. Далее пасту высушивали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 2-3 часов и проводили термообработку при  $550\text{-}650^\circ\text{C}$  в течение 7-10 ч со скоростью нагрева  $3,5\text{-}5,0^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В случае неполного выгорания темплата образец дополнительно прокаливали при более высокой температуре  $660^\circ\text{C}$  в течение 2-5 ч до полного удаления примесей углерода.

Мезопористый оксид циркония был синтезирован аналогичным способом без использования темплата. Образцам, полученным в присутствии темплата, присвоены названия  $\text{ZrO}_2$  T1-9. Мезопористый образец сравнения, полученный в отсутствие полимерных частиц, имеет название  $\text{ZrO}_2$  М. Детальное описание экспериментов приведено в Приложении 6.

### **Приготовление иерархически пористого $\text{TiO}_2$**

Темплатный синтез 3D-упорядоченного макропористого оксида титана осуществляли способом, аналогичным предыдущему. Для этого темплат измельчали в керамической ступке. Отдельно готовили раствор  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  или  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ , разбавленный безводным  $i\text{PrOH}$  в определенном соотношении для уменьшения вязкости, при необходимости добавляя  $\text{HNO}_3$  в количестве до 1,5 мол.% по отношению к Ti для увеличения стабильности. Полимерный темплат с заданным размером микросфер равномерно пропитывали раствором предшественника и перемешивали для получения однородной пасты. Полученную смесь, если необходимо, подвергали гидролизу при комнатной температуре в атмосфере, насыщенной парами воды, в течение 12 часов. Далее пасту высушивали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 2-3 часов и проводили термообработку при  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  в течение 4 ч со скоростью нагрева  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В случае неполного выгорания темплата образец дополнительно прокаливали при  $600\text{-}650^\circ\text{C}$  в течение 2-5 ч до полного удаления примесей углерода. Мезопористый оксид титана был синтезирован аналогичным способом без использования темплата. Образцам, полученным в присутствии темплата, присвоены названия  $\text{TiO}_2$  T1-15. Мезопористый образец сравнения, полученный в отсутствие полимерных частиц, имеет название  $\text{TiO}_2$  М. Детальное описание экспериментов приведено в Приложении 7.

### **Приготовление тонких пленок иерархически пористого $\text{TiO}_2$**

В качестве подложки для нанесения пленки диоксида титана использовали кварцевую пластину  $2\times 2$  см с нанесенным полупроводниковым слоем допированного фтором оксида олова

(FTO). Для получения равномерного слоя плотно упакованных полимерных микросфер 1 мл 5 вес.% водно-спиртового раствора полистирольных частиц медленно прикапывали на подложку, вращающуюся со скоростью 1500-2000 об/мин. Аналогичным способом готовили пленки двух образцов путем нанесения 100 мкл 25 об.% раствора  $Ti(O^iPr)_4$  в изопропанол и 200 мкл раствора 50 об.%  $Ti(OBu)_4$  в бутаноле. Добавление каждой новой порции раствора осуществляли только после высыхания предыдущего слоя. Полученные композиты помещали в эксикатор, наполненный парами воды и спирта (1:1) на 3-5 ч, сушили на воздухе и подвергали термообработке в муфельной печи при 450 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 7-10 °С/мин. Полученным образцам пленок присвоены названия  $TiO_2$  П1 и  $TiO_2$  П2.

### **Приготовление тонкой пленки иерархически пористого $ZrO_2$**

В качестве подложки для нанесения пленки диоксида циркония использовали кварцевую пластину 2×2 см. Подложку погружали в емкость с суспензией микросфер с размером частиц около 150 нм, после чего латекс упаривали при комнатной температуре до образования массивного слоя полимерных микросфер на поверхности пластины. Далее пластину пропитывали 1 мл раствора 70 об.%  $Zr(OPr)_4$  в изопропанол, высушивали при 50°С и прокаливали при 600 °С в течение 10 ч со скоростью нагрева 3 К/мин. Полученному образцу пленки оксида циркония было присвоено название  $ZrO_2$  П.

### **Приготовление иерархически пористого $SnO_2$**

*Получение композита из хлорида олова (IV) и латекса*

Навеску полистирольных микросфер (диаметр 250 нм) массой 20 г диспергировали в 40 мл водно-спиртового раствора (объемное отношение  $H_2O:EtOH = 1:1$ ) с помощью ультразвуковой ванны в течение 1 часа. К полученной суспензии, предварительно охлажденной до 0°С для предупреждения чрезмерного перегрева, по каплям добавляли  $SnCl_4$  в условиях интенсивного перемешивания. Спустя 20 мин перемешивания по каплям добавляли концентрированный водный раствор  $NH_3$  для достижения нейтрального рН реакционной смеси. Суспензию оставляли перемешиваться в течении 1,5 часа для установления кислотно-основного равновесия, после чего подвергали трем последовательным процедурам центрифугирования/редиспергирования для очистки полученного осадка от посторонних ионов. Высушенный при 50 °С образец прокаливали в токе кислорода в течение 4 ч со ступенчатым нагревом до 100, 200, 300, 450°С. Полученному желтому порошку присвоено название  $SnO_2$  Т1.

### *Получение композита из хлорида олова (II) и порошка темплата*

Навеску перекристаллизованного гидрата хлорида олова (II) массой 18 г растворяли в 18 мл этанола (95%), содержащего 0,9 мл воды, при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 90 мин. Полистирольный темплат (диаметр микросфер 250 нм) измельчали в керамической ступке, а затем равномерно пропитывали золем предшественника по влагоемкости. Полученную смесь разделяли на две части, одну из которых помещали в эксикатор с парами этилового спирта и аммиака (20 мл  $C_2H_5OH$ , 10 мл  $H_2O$ , 10 мл 30%-ого водного раствора  $NH_3$ ), а другую – в сушильный шкаф и выдерживали при  $50^\circ C$  в течение 20 ч. Высушенные образцы прокаливали в муфельной печи при  $500^\circ C$  с подачей кислорода 2,2 мл/с в течение 2 часов.

Полученные порошки имеют названия  $SnO_2$  T2 и T3, соответственно. Образцу сравнения, полученному в аналогичных условиях без использования полимерного темплата, присвоено название  $SnO_2$  M.

### **Приготовление иерархически пористого $LaFeO_3$**

Навески  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  растворяли в 25 мл воды для получения 2 М раствора с атомным соотношением  $La:Fe=1:1$ . К раствору прибавляли 5 мл этиленгликоля и 30 мл метанола при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Темплат ПММА- $CO_2NH_4$  с размером частиц  $300 \pm 30$  нм пропитывали полученным раствором в течение 3 ч, высушивали при  $50^\circ C$  и прокаливали в муфельной печи при  $600^\circ C$  со скоростью нагрева 3 К/мин. Образцу были присвоено название  $LaFeO_3$  T.

### **Приготовление иерархически пористого $CaO$**

Порошок карбоната кальция с размером частиц около 1 мкм прокаливали в муфельной печи при  $900^\circ C$  в течение 3 ч со скоростью нагрева  $10^\circ C/мин$  с образованием оксида кальция. Полистирольный темплат – сухой остаток, полученный в результате сушки полимерного латекса с частицами заданного размера – измельчали в керамической ступке. Порошки оксида кальция и темплата тщательно перемешивали и добавляли заданное количество воды либо водно-спиртовой смеси для образования пластичной пасты, которую формовали в цилиндрические гранулы с размером  $3 \times 3$  мм. Образцы сушили на воздухе при  $60^\circ C$  в течение 1 ч и прокаливали в муфельной печи при  $900^\circ C$  в течение 3 ч со скоростью нагрева  $2^\circ C/мин$ . Образец сравнения был приготовлен аналогичным способом без использования полимерного темплата.

Полученным гранулированным образцам макропористого оксида кальция были присвоены названия СаО-ПТ Х/У, где Х – весовое содержание темплата в исходном композите, У – диаметр используемых микросфер (Таблица 5). Образец сравнения имел название СаО.

Таблица 5 – Условия приготовления образцов макропористого оксида кальция

Образец	Темплат, г	СаО, г	Н <sub>2</sub> О, мл	EtOH, мл
СаО	0	40	45	0
СаО-ПТ 20/800	10,0	40	66	0
СаО-ПТ 40/800	13,4	20	37	0
СаО-ПТ 20/180	4,0	15	16	1
СаО-ПТ 30/180	10,6	15	35	4

### Приготовление иерархически пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### *Приготовление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием порошка темплата*

Навеску псевдобемита AlOОН·nH<sub>2</sub>O и порошка темплата с заданным размером микросфер по отдельности измельчали в керамической ступке до получения фракции 0,45 мкм, после чего соединяли в необходимой пропорции (0-40 вес.% темплата) и тщательно перемешивали. Далее к смеси по каплям прибавляли водный раствор HNO<sub>3</sub> (в количестве 0,033 гHNO<sub>3</sub>/гAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и полиэтиленоксида (0,033 гПЭО/гAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и перемешивали до получения пластичной пасты. Полученный композит формовали в цилиндрические гранулы с размером 3×5 мм с помощью экструдера, сушили на воздухе в течение суток и прокаливали при 550-800°С в течение 5 ч со скоростью нагрева 1,7 °С/мин. Полученным образцам присвоены названия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПТ Х/У, где Х – весовое содержание темплата в исходном композите, У – диаметр используемых микросфер (Таблица 6).

#### *Приготовление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием латекса*

Навеску псевдобемита AlOОН·nH<sub>2</sub>O вводили непосредственно в латекс в заданном соотношении. При введении предшественника коллоидная стабильность латекса, как правило, падала, в результате чего происходила агрегация полимерных микросфер на частицах псевдобемита. В случае, если поверхностный заряд предшественника или темплата не позволял частицам агрегировать, осаждение регулировали с помощью рН раствора. Полученную смесь отстаивали в течении 1-2 ч, осадок отделяли декантацией, высушивали на воздухе при 50°С и готовили пластичную массу для экструзии аналогично предыдущей методике. Пасту формовали в цилиндрические гранулы размером 3×5 мм с помощью экструдера, сушили на

воздухе в течение суток и прокаливали при 550-800°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 1,7 °C/мин. Полученным образцам присвоены названия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т X/Y, где X – весовое содержание темплата в исходном композите, Y – диаметр используемых микросфер (Таблица 6). Образец сравнения, полученный по аналогичной методике в отсутствие темплата, имеет обозначение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 6 – Условия приготовления гранулированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с макропористой текстурой

Образец	Предшественник	Тип и кол-во темплата	Т прокаливания, °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	-	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 10/250	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	10 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/250	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПТ 20/500	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, порошок	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 30/250	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	30 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 40/250	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	40 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/180	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> , латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/120	AlOOH·nH <sub>2</sub> O*	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т С 20/180	AlOOH·nH <sub>2</sub> O**	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> , латекс	800
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D	AlOOH Disperal***	-	550 (4 ч)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т D 20/300	AlOOH Disperal***	20 вес.% ПС-SO <sub>4</sub> К, латекс	550 (4 ч)

\*ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань, потеря массы при прокаливании 22%

\*\* АО СКТБ «Катализатор», потеря массы при прокаливании 22%

\*\*\* Sasol Alumina

### *Приготовление композитов $Al_2O_3$ с цеолитом ZSM-5*

Псевдобемит  $AlO(OH) \cdot nH_2O$  (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань) смешивали с порошком нано- или микрокристаллов цеолита ZSM-5 (15 вес.% цеолита в смеси) и добавляли в латекс в соотношении, требуемом для получения композита с 20 вес.% темплата по отношению к предшественникам. Полученную смесь отстаивали в течение 1-2 ч, осадок отделяли декантацией, высушивали на воздухе при  $50^\circ C$  и готовили пластичную массу для экструзии аналогично предыдущей методике. Пасту формовали в цилиндрические гранулы размером  $3 \times 5$  мм с помощью экструдера, сушили на воздухе в течение суток и прокачивали при  $600^\circ C$  в течение 5 ч со скоростью нагрева  $1,7^\circ C/мин$ . Полученным образцам присвоены названия AZ-T-нано и AZ-T-микро, обозначающие добавку нанокристаллического и микрокристаллического цеолита, соответственно. Аналогичным способом, но без использования темплата, были приготовлены микро-мезопористые образцы сравнения, получившие названия AZ-нано и AZ-микро, соответственно.

### *Приготовление $Al_2O_3$ из оксалата алюминия*

10 г полимерного темплата измельчали в керамической ступке и помещали на воронку Бюхнера таким образом, чтобы сформировать плотный слой порошка высотой 1 см. Навеску гидрата оксалата алюминия массой 12 г растворяли в 40 мл водно-этанольного раствора (20 об.% воды) и полученным раствором равномерно пропитывали темплат. Избыток жидкости отделяли, а полученный композит высушивали на воронке Бюхнера в течение 15-20 мин. Процедуру повторяли еще 2 раза с использованием жидкости, отделенной на предыдущей стадии. Образец высушивали при  $50^\circ C$  в течение 1 ч и прокачивали в муфельной печи при  $400^\circ C$  в течение 4 ч со скоростью нагрева  $2^\circ C/мин$ . Полученному материалу присвоено название  $Al_2O_3$  Т Ох. Образец сравнения, полученный в отсутствие полимерных частиц, имеет название  $Al_2O_3$  М.

### **Приготовление материалов с макропористой текстурой на основе природных минералов**

#### *Гранулированный материал на основе минерала сепиолита*

40 г порошка сепиолита измельчали в керамической ступке до образования мелкодисперсной фракции  $< 0,45$  мм и смешивали латексом (диаметр 250 нм) с концентрацией, соответствующей 50% массовому содержанию полимера в композите. Полученный осадок отделяли декантацией, высушивали и смешивали с 30 мл водно-спиртового раствора для образования однородной пасты. Массу экструдировали в цилиндрические гранулы с размерами



3×5 мм и сушили на воздухе в течение 24 ч. Термообработку образцов осуществляли в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 8 ч со скоростью нагревания 2,5 °С/мин. Гранулы образца сравнения были приготовлены аналогичным способом без стадии добавления темплата. Полученным материалам присвоены названия Сепиолит-Т 50/250 и Сепиолит, соответственно.

Для приготовления носителей для катализаторов гидропереработки на основе сепиолита 40 г порошка сепиолита измельчали в керамической ступке до образования мелкодисперсной фракции < 0,45 мм и смешивали с 20 мл водного раствора ортофосфорной кислоты заданной концентрации (для приготовления носителя с конечным содержанием фосфора 1 и 10 вес. %) до получения однородной пластичной пасты. Массу экструдировали в цилиндрические гранулы с размерами 3×5 мм и сушили на воздухе в течение 24 ч. Термообработку образцов осуществляли в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 8 ч со скоростью нагревания 2,5 °С/мин. Полученным материалам присвоены названия Сепиолит 1%Р и Сепиолит 10%Р, соответственно.

#### *Гранулированный материал на основе природного алюмосиликата*

40 г порошка алюмосиликата («голубая глина» от производителя ООО «ИнвестТехнология») и 10 г полистирольного темплата измельчали по отдельности в керамической ступке до образования мелкодисперсной фракции < 0,45 мм и тщательно перемешивали. В смесь по каплям добавляли 2 мл этанола для улучшения смачиваемости темплата и 10 мл воды при постоянном перемешивании для получения однородной пластичной пасты. Массу экструдировали в цилиндрические гранулы с размерами 3×5 мм и сушили на воздухе в течение 24 ч. Термообработку образцов осуществляли в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 9 ч со скоростью нагревания 2,5 °С/мин. Микропористый образец сравнения получали аналогичным способом в отсутствие темплата. Полученным материалам присвоены названия Алюмосиликат-ПТ 20/250 и Алюмосиликат, соответственно.

## **2.4 Приготовление катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов**

### *Приготовление раствора предшественника активного компонента*

Концентрированные пропиточные растворы, содержащие CoMo, NiMo, CoNiMo комплекс с цитратными лигандами, готовили аналогично методике, описанной в [225]. Для этой цели необходимые количества лимонной кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , солей  $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  растворяли в заданном соотношении в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании при температуре 80 °С и pH = 2.0

(Таблица 7). Необходимое количество воды рассчитывали таким образом, чтобы получить пропиточный раствор с концентрацией 9 ммоль Мо/мл.

Таблица 7 – Мольное соотношение реагентов в пропиточном растворе

Комплекс*	Со	Ni	Мо	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Co <sub>2</sub> [Mo <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ]	1	-	2	1,2
Ni <sub>2</sub> [Mo <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ]	-	1	2	1,2
CoNi[Mo <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ]	1	1	4	2,4

\* Предположительный вид согласно работе [225].

#### *Нанесение предшественника активного компонента*

Перед пропиткой образцы носителей подвергали сушке при 150°C в течение 2 часов для частичного удаления сорбированной воды, затем остужали до 60°C и переносили в герметичный сосуд, термостатируемый при 60°C. Сосуд вакуумировали до давления 5 Торр в течение 15-20 мин, а затем в реактор подавали заданное количество пропиточного раствора исходя из влагоемкости носителя. После пропитки образцы сушили на воздухе в течение одного часа, затем в сушильном шкафу при 50°C в течение 8-10 ч и прокаливали при 220°C (для образцов NiMo) или 450°C (для образцов CoMo и CoNiMo) в течение 4 часов со скоростью нагрева 3,3 °C/ч.

Полученные катализаторы имеют обозначение Co(Ni)MoO/N, где N – шифр соответствующего носителя (мезопористый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, иерархический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T, Сеп1%P, Сеп10%P, AZ(-T)-нано и AZ(-T)-микро).

#### *Термообработка и сульфидирование катализаторов*

Предварительное сульфидирование активного компонента исследуемых катализаторов было осуществлено двумя способами.

Первый вариант сульфидирования проводили с использованием газообразной сульфидирующей смеси в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 350 °C и расходе газа 100-125 л/ч в течение 5 часов. Сульфидирующая смесь включала 3 % H<sub>2</sub>, 1 % H<sub>2</sub>S и 96 % инертного газа в качестве носителя. По окончании процедуры сульфидирования катализаторы продували инертным газом при повышенной температуре (< 350°C) для удаления физически адсорбированного сероводорода, охлаждали до комнатной

температуры и хранили в герметичной емкости перед использованием. Таким методом были сульфидированы катализаторы с CoMo и CoNiMo активным компонентом.

Второй вариант сульфидирования, более близкий к промышленному, проводили непосредственно в реакторе гидропереработки (проточно-циркуляционный реактор Берти) с использованием 0,7 вес.% раствора диметилдисульфида в дизельной фракции в следующих условиях: 420°C, 4 МПа, объемное отношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, нагрузка на катализатор 1 ч<sup>-1</sup>, скорость нагрева 10°C/мин, длительность процедуры 48-50 ч. Указанным методом были сульфидированы катализаторы с NiMo активным компонентом.

Полученные катализаторы получили обозначение Co(Ni)MoS/N, где N – шифр соответствующего носителя (мезопористый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, иерархический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T, Сеп1%P, Сеп10%P, AZ(-T)-нано и AZ(-T)-микро).

## 2.5 Методики экспериментов

### *Аэрозольные эксперименты*

Междисциплинарная работа по применению полимерных микросфер в качестве модельных объектов для исследования проникающей способности аэрозолей в органы мышей была выполнена большим коллективом из различных организаций под руководством Пархомчук Е.В. Синтез <sup>14</sup>C-меченного стирола осуществляли при содействии Таратайко А.И., Резникова В.А. (НИОХ СО РАН); аэрозольные испытания – при содействии Бакланова А.М., Селивановой А.В. (ИХКГ СО РАН), Трубицыной Т.А. («Академлаб»); подготовку биологических проб – Вороновой И.В. (ИЦИГ СО РАН), Прокопьевой Е.А. (НИИКЭМ); графитизацию биологических проб – Калинкина П.Н., Сашкиной К.А., Окунева А.Г., (НГУ, ИК СО РАН); изотопный анализ графита методом УМС – Растигеева С.А. (ИЯФ СО РАН). Содержание изотопной метки в исходных латексах составило 0,7 кБк/мл для 80 нм микросфер и 14,0 кБк/мл для 230 нм, что находится в пределах допустимой нормы и позволяет проводить аэрозольные эксперименты без дополнительных мер по радиационной безопасности. Аэрозоль генерировали пропусканием потока очищенного воздуха через форсунку, содержащую раствор 150 мкл меченного полистирольного латекса в 60 мл дистиллированной воды. С потоком воздуха частицы поступали в камеру, содержащую шесть стеклянных отсеков для лабораторных мышей (Приложение 15). Непосредственно перед экспериментом мышам (самцы линии СВА) проводили инъекцию анестезирующего препарата, а затем помещали в отсеки установки таким образом, чтобы обеспечить вдох аэрозоля через нос животного и максимально предотвратить попадание меченных частиц на шерсть.

Аэрозольные испытания проводили в течении 30 минут на протяжении пяти дней с двумя группами мышей, в каждой из которых было по шесть особей. Каждую группу подвергали воздействию аэрозолей с определенным размером частиц: микросфер  $230 \pm 30$  нм с  $-\text{SO}_4\text{K}$  группами на поверхности, концентрация в подаваемой воздушной смеси которых составляла  $10^9$  шт/м<sup>3</sup>; или микросфер  $80 \pm 20$  нм с  $-\text{CO}_2\text{NH}_4$  группами на поверхности, концентрация в подаваемой воздушной смеси которых составляла  $10^{11}$  шт/м<sup>3</sup>. Также были две контрольные группы из двух мышей, которые не подвергались воздействию аэрозолям.

После 5-дневных аэрозольных испытаний животных содержали в клетках от нескольких дней до 6 месяцев в условиях 12-часового режима освещения и свободного доступа к корму и воде. Условия содержания животных исключали воздействие внешних факторов, способных повлиять на качество получаемых результатов. Мыши были разделены на подгруппы по три особи и препарировались через определенные промежутки времени. При препарировании всех партий мышей выделяли следующие органы: легкие, мозг, печень, почки и сердце.

Для получения углеродных образцов 25-35 мг биологических тканей сжигали в лабораторной установке для пробоподготовки, выделившийся  $\text{CO}_2$  очищали от примесей и восстанавливали до элементарного углерода в атмосфере водорода в присутствии  $\alpha\text{-Fe}$  катализатора и осушителя. После графитизации образцы легких, мозга, печени, почек и сердца анализировали на предмет превышения атомного отношения  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  на ускорительном масс-спектрометре, находящемся в ЦКП «Геохронология кайнозоя» г. Новосибирск. Более детальное описание экспериментов приведено в работе [226].

### *Каталитические и адсорбционные эксперименты*

$\text{ZrO}_2$  исследовали в качестве носителя для кислотных  $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$  катализаторов в реакции деполимеризации биомассы в ценные химические соединения (5-ГМФ). Громовым Н.В. (Лаборатория каталитических методов преобразования солнечной энергии ИК СО РАН) были проведены каталитические эксперименты по каталитической деполимеризации целлюлозы в гидротермальных условиях в реакторе периодического действия высокого давления (Autoclave Engineers, США, 1500 об/мин, 180 °С, Ar 10 атм).

$\text{TiO}_2$  исследовали в качестве носителя для фотокатализаторов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  в реакции фотовыделения  $\text{H}_2$  из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Козловой Е.А., Куренковой А.Ю. (Группа фотокатализа ИК СО РАН) был осуществлен синтез нанесенных  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TiO}_2$  катализаторов методом осаждения солей кадмия и цинка сульфид-ионами из раствора, а также проведены

фотокаталитические эксперименты по фотовыделению водорода под действием светодиодного лазера (450 нм, 30 Вт, 48 мВ/см<sup>2</sup>) в кварцевом реакторе периодического действия. Более детальное описание условий приготовления и тестирования фотокатализаторов приведено в работе [227]. Совместно Саньковой Н. (Группа темплатного синтеза ИК СО РАН) были синтезированы фотокатализаторы на основе TiO<sub>2</sub> со структурой обратного опала для газофазного окисления ацетона под видимым светом (450 нм) в проточном реакторе.

СаО исследовали в качестве регенерируемого адсорбента CO<sub>2</sub>. Деревщиковым В.С. (Группа низкотемпературных электрокаталитических процессов) были проведены эксперименты по исследованию емкости и стабильности сорбента в циклах адсорбции/десорбции CO<sub>2</sub> на термогравиметрическом анализаторе Netzsch STA 449 C в условиях неизменного парциального давления CO<sub>2</sub> либо постоянной температуры (700-1100 °С, 101 кПа, смесь Ar-CO<sub>2</sub> с содержанием CO<sub>2</sub> 30-80 мол.%, скорость потока 100 см<sup>3</sup>/мин). Марией Сотенко, Javier Fernández и Guannan Hu были проведены эксперименты по исследованию емкости и стабильности к спеканию некоторых темплатных сорбентов СаО в специально сконструированном реакторе с быстрым радиочастотным нагревом (650-850 °С, смесь воздуха с 30 об. % CO<sub>2</sub>, скорость потока 12 мл/мин). Более детальное описание условий проведения адсорбционных экспериментов изложено в работах [228][229].

Тестирование катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов было проведено совместно Лысыковым А.И., Полухиным А.В., Паруниным П.Д. в лабораторном проточно-циркуляционном реакторе Берти (Autoclave Engineers, USA) в диапазоне температур 380-420 °С, давлений 70-150 атм, нагрузке 0,877-1,175 ч<sup>-1</sup>, объемного соотношения H<sub>2</sub>/сырье 600-1000. Длительность каталитического эксперимента (т.е. время пребывания катализатора в реакторе) составляла от 120 до 1400 ч. Более подробное описание параметров установки приведены в Приложении 8. В качестве объекта для изучения гидропереработки тяжелых углеводородов была выбрана тяжелая нефть республики Татарстан, имеющая высокую плотность, вязкость и значительное содержание примесей серы, азота, металлов и асфальтенов (Приложение 9).

Долю коксового остатка в продуктах гидропереработки определяли путем прямой перегонки кипящих фракций до температуры 520°С в токе инертного газа согласно протоколу ASTM D 4530. Скорость нагрева составляла 250-600 К/ч, скорость продувания инертным газом – не более 300 мл/ч. Относительная погрешность определения коксуемости не превышала 0,5%. Плотность и вязкость нефтепродуктов определялась Уваркиной Д.Д. и Новиковым Д.О. на вискозиметре SVM 3000 (Anton Paar, США) в соответствии с протоколом ASTM D7042. Фракционный состав нефтепродуктов определял Дик П.П. методом имитированной

дистилляции в соответствии с методом ASTM D7169. Анализ содержания серы в жидких фракциях осуществляла Уваркина Д.Д. методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре HORIBA SLFA 2100 (Япония) согласно ГОСТ Р 50442-92. Погрешность определения массовой доли серы не превышала 0,1 %. Определение серы и металлов в коксе и нефтепродуктах также осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (станция ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ).

## **2.6 Методы характеристики материалов**

Распределение размеров полимерных микросфер темплата в исходном латексе определяла Акимова Л.А. на лазерном дифрактометре Mastersizer 2000 (“MalvernInstruments”, Великобритания) с использованием лазера с длиной волны 470 нм при относительной погрешности измерений не более 5%. Гидродинамический диаметр и дзета-потенциал полимерных частиц в латексах также определяли методом динамического рассеяния света с помощью инструмента Zetasizer Nano (Malvern) с использованием лазера с длиной волны 633 нм в Лаборатории бионанотехнологии ИХБФМ СО РАН. Регистрацию спектров флуоресценции микросфер, модифицированных красителем, проводил Кваснов Б. (Московский институт электронной техники МИЭТ) на спектрометре Solar S 100 с лазером 473 нм и фильтром Thorlab, отсекающим часть излучения с длиной волны менее 500 нм.

Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены Рудиной Н.А. на приборе JSM-6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 15-20 кВ. Снимки СЭМ полимерных частиц с размером более 1 мкм были получены Масленниковым Д.В. на микроскопе Hitachi TM 1000 с ускоряющим напряжением 15 кВ и максимальным увеличением 10 000.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии сделаны Герасимовым Е.Ю. на приборе JEM-2010 (JEOL) с разрешением 1,4 Å и ускоряющим напряжением 200 кВ. Локальный анализ элементного состава осуществляли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDAX «Phoenix», оснащенного Si(Li) детектором с разрешением 130 эВ при локальности электронного зонда до 10 нм. Относительная погрешность вычисления атомной доли компонента зависит от содержания компонента в образце и обычно не превышает 20%. Картирование элементного состава для образцов на основе сепиолита было проведено Хандархаевой С.Е. на приборе JEM-2200FS (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ и встроенным энергетическим фильтром (Омега-фильмом).

Измерение текстурных характеристик материалов было проведено Аюповым А.Б. и Ефименко Т.Я. с помощью низкотемпературной адсорбции азота  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  на приборе ASAP-2400 ("Micromeritics", США). Перед тестированием образцы подвергались тренировке путем откачивания воздуха до давления 6 Торр при  $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Расчет удельной площади поверхности осуществлялся из анализа адсорбционной ветви изотермы по методу БЭТ в области относительных давлений 0,05-0,20 при относительной погрешности не более 5%. Объем микропор и площадь мезопор вычислялись согласно  $\alpha_s$  методу. Распределение пор по размерам вычислялось с помощью метода ВЖ.

Измерение параметров макро- и мезопористой текстуры катализаторов проводила Атаманова Л.Н. методом ртутной порометрии с использованием прибора AutoPore IV 9500 ("Micromeritics", США). Инструмент рассчитан на измерения в диапазоне давлений ртути от 0,1 МПа до 414 МПа, что соответствует диапазону измеряемых радиусов пор от 7430 нм до 1,8 нм с относительной погрешностью не более 2%.

Механическую прочность гранул образцов на раздавливание определяла Куликовская Н.А. путем измерения усилия разрушения образца между двумя параллельными плоскостями при сжатии на приборе МП-9С. При определении механической прочности на раздавливание «по образующей» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле:  $S = D \cdot H$ , где  $D$  – диаметр гранулы, см;  $H$  – длина гранулы, см. При определении механической прочности на раздавливание «по торцу» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле:  $S = \pi D^2/4$ . Прочность характеризовали средним арифметическим тридцати параллельных определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не превышало значения допустимого расхождения, равного  $0,6\text{ кг/см}^2$  при доверительной вероятности 0,95.

Количество и сила кислотных групп на поверхности образцов измерялась Лысиковым А.И. с помощью метода термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) с использованием лабораторного стенда, конструкция которого подробно описана в Приложении 10. Для проведения анализа навеску образца помещали в реактор и подвергали тренировке при температуре  $300\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего образец охлаждали до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и приводили в контакт с газообразным  $\text{NH}_3$ . После установления равновесия производили линейный нагрев образца до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и с помощью масс-спектрометра RGA100 (Stanford Research System) регистрировали сигнал десорбированного  $\text{NH}_3$ . Силу кислотных центров оценивали по характерной температуре, отвечающей максимуму десорбции  $\text{NH}_3$ , а число кислотных центров определяли по интегральной интенсивности сигнала от десорбированного при данной температуре  $\text{NH}_3$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился Булавченко О.А. и Черепановой С.В. на дифрактометрах BrukerD8 Advanced (2011, Германия), Siemens D500 (Германия) и X'tra (Thermo, Швейцария). Съёмки выполняли с шагом по  $2\Theta = 0,05^\circ$  и временем накопления сигнала 1-3 с в каждой точке. Для записи спектров использовалось монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Фазовый анализ был проведён при использовании порошковой базы данных ICSD (2009) и программы PowderCell 2.3.

Элементный состав образцов катализаторов определяли Яцко Н.П. и Сергеева Л.А. на оптико-эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV с индуктивно связанной плазмой ("Perkin-Elmer", США). Трунова В.А. и Зверева В.В. (Лаборатория спектроскопии неорганических соединений ИХ СО РАН) проводили определение элементного состава катализаторов и нефтепродуктов методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФЛА-СИ). Синхротронное излучение генерировалось на станции ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ со следующими параметрами:  $E_{\text{ex}} = 2 \text{ ГэВ}$ ,  $B = 2 \text{ Тесла}$ , and  $I_e = 100 \text{ мА}$ . Концентрации элементов были вычислены методом внешнего стандарта.

Спектры EXAFS К-краев поглощения Mo, Ni, Co были записаны Канажевским В.В. по стандартной методике на EXAFS-станции Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН. Источником излучения был накопитель ВЭПП-3 с энергией электронов 2 ГэВ и средним током 80 мА. В качестве монохроматора был использован монокристалл кремния с разрезом вдоль плоскости (111). Спектры EXAFS были записаны в режиме на пропускание с шагом 2,0 эВ с использованием пропорциональных камер в качестве детекторов. Образец в виде порошка был помещен в инертную пластичную матрицу. Толщина матрицы с образцом подбиралась для достижения величины скачка на К-крае поглощения исследуемого химического элемента  $\Delta\mu_x \approx 0,8$ . Для всех образцов осциллирующая часть  $\chi(k)$  спектра EXAFS была проанализирована как  $k^3\chi(k)$  для краев поглощения никеля и кобальта в пределах волновых чисел  $k = 3-12 \text{ \AA}^{-1}$ , для молибдена – в пределах волновых чисел  $k = 3-14 \text{ \AA}^{-1}$ . Кривые радиального распределения атомов построены без применения Фурье-фильтрации. Для выделения осциллирующей части коэффициента поглощения и осуществления процедуры моделирования спектров использовалась программа VIPER. Параметры рассеяния получены с использованием программы FEFF-7. Обратное Фурье-преобразование выполнено в интервале 0,5-7,4  $\text{ \AA}$ . Моделирование экспериментальных кривых осуществлялось в пространстве обратного Фурье-преобразования  $\chi(k)$  в указанном выше интервале обработки данных. Погрешность определения межатомных расстояний составила не более 1%.



Исследование химического состава поверхности катализаторов проводили Каичев В.В. и Сараев А.А. методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,61$  эВ). Калибровка шкалы энергий связи ( $E_{св}$ ) производилась методом внутреннего стандарта по линии Al2p алюминия, входящего в состав носителя ( $E_{св} = 74,50$  эВ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Абсолютная погрешность определения энергии составляет 0,1 эВ, погрешность определения относительных атомных концентраций 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Глава 3. Разработка методов синтеза моодисперсных полимерных микросфер заданного размера

Для получения суспензий моодисперсных полимерных микросфер в промышленности и лабораторной практике используют сравнительно недорогой и простой в исполнении метод эмульсионной/дисперсионной радикальной полимеризации. Вкратце, для этого в термостатируемый реактор периодического действия, снабженный мешалкой и холодильником, добавляют смесь мономера с дисперсионной средой и инициируют полимеризацию добавлением раствора инициатора. Для более тщательного контроля скорости зарождения цепи в лабораторной практике реактор предварительно и/или на протяжении всего процесса продувают азотом, чтобы удалить растворенный в дисперсионной среде кислород – потенциальный акцептор образующихся радикалов.

В настоящей работе мы обсудим две разновидности данной методики – (1) эмульсионную полимеризацию стирола и метилметакрилата в водной среде для получения микросфер с диаметром в диапазоне 60-1200 нм и (2) дисперсионную полимеризацию стирола в спиртовой среде для получения микросфер с диаметром в области 0,6-10 мкм.

#### 3.1 Методы эмульсионной полимеризации

Согласно механизму, изложенному в главе «Литературный обзор», эмульсионная полимеризация характеризуется высоким числом первичных ядер полимеризации ( $\sim 10^{16}$  шт/л), в качестве которых выступают мицеллы размером 2-5 нм, состоящие из собственных олигомеров либо специально добавленных ПАВ. Поскольку размер частиц конечного продукта напрямую зависит от количества первичных ядер на ранних стадиях полимеризации, все параметры синтеза, влияющие на скорость зародышеобразования, должны определять размер полученных микросфер. Для приготовления катализаторов и сорбентов прежде всего интересны микросферы с меньшим диаметром, поэтому мы сфокусируем внимание на методах приготовления частиц с размером менее 300 нм.

##### 3.1.1 Эмульсионная полимеризация стирола

Увеличение концентрации инициатора, при прочих равных, должно уменьшать размер частиц, однако на практике такой картины не наблюдается. Напротив, при возрастании концентрации  $K_2S_2O_8$  с 0,7 до 1,5 мкмоль/мл размер микросфер увеличивается со 190 до 240 нм

за счет увеличения выхода полимеризации с 25 до 80%. Дальнейшее увеличение содержания инициатора до 8,9 мкмоль/мл не приводит к существенным изменениям выхода реакции или размера частиц (Рисунок 32 а). Несколько другая картина наблюдается при использовании окислительно-восстановительной пары  $K_2S_2O_8/K_2S_2O_7$ : за счет ускоренной генерации радикалов размер частиц падает до 150 нм при содержании инициатора 7,4 мкмоль/мл (5 об.% стирола<sup>1</sup>, 90 °С).

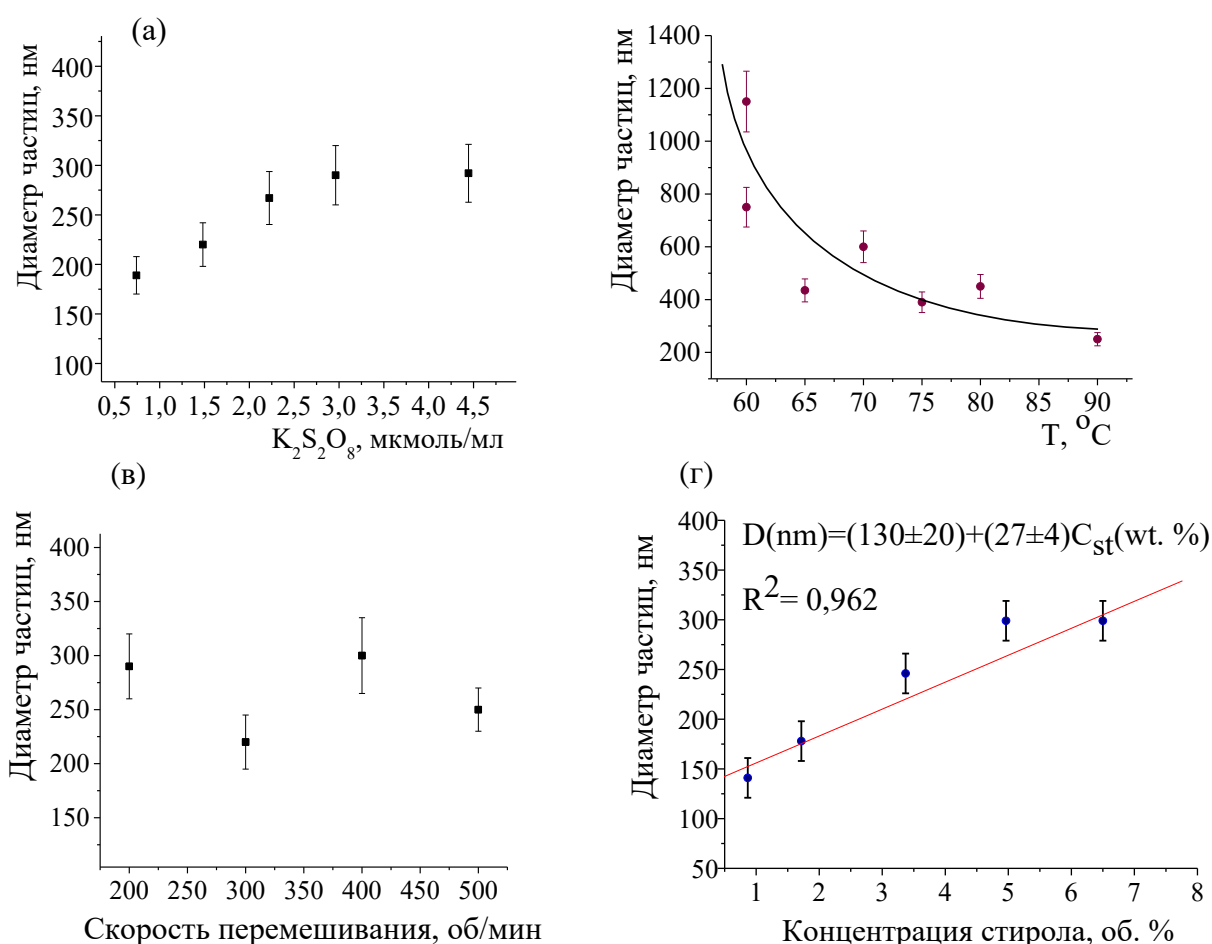


Рисунок 32 – Зависимость диаметра микросфер от концентрации инициатора<sup>2</sup> (а), температуры полимеризации<sup>3</sup> (б), скорости перемешивания<sup>4</sup> (в) и концентрации мономера<sup>5</sup> (г)

Повышение температуры полимеризации с 60 до 90 °С ведет к значительному падению размера частиц с 1100 до 250 нм, которое также сопровождается увеличением выхода полимеризации. Полученные результаты коррелируют с литературными данными [230],

<sup>1</sup> Данная величина здесь и далее в тексте рассчитана по отношению к объему дисперсионной среды.

<sup>2</sup> 6,0 об.% стирола, 300 об/мин, 90°С

<sup>3</sup> 12,2 об.% стирола, 2,9 мкмоль/мл ПК, 300 об/мин

<sup>4</sup> 6,0 об.% стирола, 1,4 мкмоль/мл ПК, 90°С

<sup>5</sup> 300 об/мин, 2,7 мкмоль/мл ПК, 90°С

согласно которым размер частиц уменьшается от 800 нм до 200 нм при повышении температуры с 60 до 90 °С. Этот факт наталкивает на мысль, что количество ядер на начальной стадии полимеризации лимитируется не скоростью разложения инициатора, а количеством растворенных в воде олигомеров и олигомерных радикалов. Поскольку растворимость стирола в воде с ростом температуры увеличивается от 3 г/л (25°С) до 6 г/л (80°С), соответственно, возрастает и скорость зарождения цепи (Рисунок 32 б).

Изменение скорости перемешивания эмульсии в диапазоне от 200 до 400 об/мин слабо влияет на размер микросфер (Рисунок 32 в). Это указывает на то, что исследуемый диапазон скорости вращения пропеллерной мешалки не увеличивает концентрацию стирола в воде. Использование ультразвукового диспергирования в первые 20 мин полимеризации позволяет несколько повысить содержание растворенного мономера в воде и снизить размер микросфер на 15-25%.

Варьирование концентрации мономера от 6,5 до 1,0 об.% снижает диаметр частиц с 350 до 140 нм, что довольно хорошо описывается простой зависимостью  $D = D^0 \sqrt[3]{\frac{V_{\text{стирола}}}{V_{\text{стирола}}^0}}$ . Однако, такой способ уменьшения размера частиц не очень удобен, поскольку требует большого разбавления для получения частиц диаметром менее 200 нм. Тем не менее, слабая зависимость диаметра микросфер от количества реагента позволяет достаточно точно «настраивать» размер получаемых частиц в пределах  $\pm 20$  нм (Рисунок 32 г). Для контролируемого увеличения размера частиц можно использовать так называемую засевающую полимеризацию, когда в качестве ядер нуклеации служат частицы другого латекса (Рисунок 33).

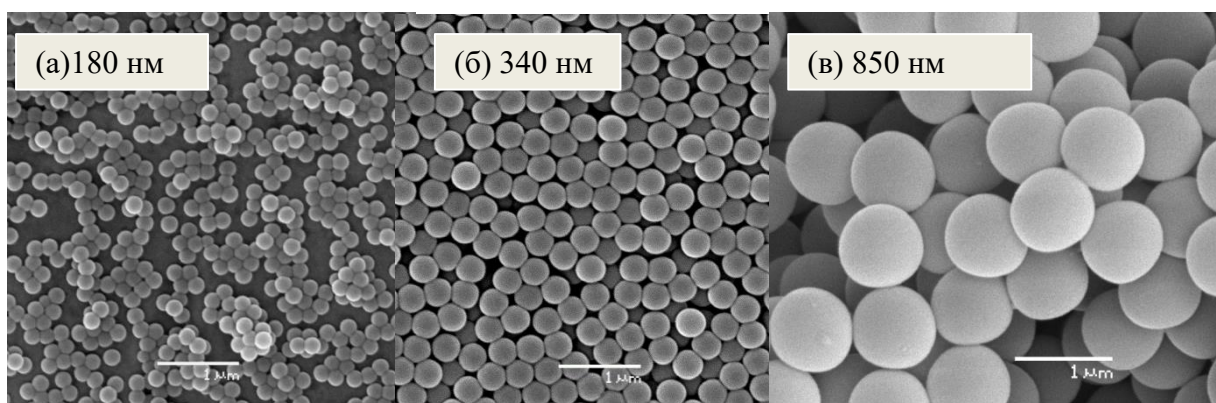


Рисунок 33 – Снимки СЭМ полимерных микросфер, полученных методом засевающей эмульсионной полимеризации: исходные частицы<sup>1</sup> (а), частицы после первого<sup>1</sup> (б) и второго<sup>2</sup> (в) засева

Методами последовательного засева были приготовлены монодисперсные частицы диаметром 350 и 850 нм из исходного латекса с размером микросфер 180 нм.

По термодинамическим соображениям, введение неограниченно смешивающегося с водой органического растворителя улучшает эмульгирование стирола, понижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимер-среда и стабилизирует образование частиц с меньшим диаметром. Показано, что при использовании в качестве растворителя раствора ацетон-вода в объемном отношении 1:1 образуются латексы с размером 130 нм (7,5 об.% стирола, 1,87 мкмоль ПК/мл, 300 об/мин, 60°C) (Рисунок 34). В то же время использование этанола в качестве дополнительного растворителя сопряжено с рядом трудностей из-за его склонности к легкому окислению пероксо-инициаторами при повышенной температуре. Так, полимеризация в водно-спиртовом растворе приводит к образованию 200 нм частиц с низким выходом (13 об.% этанола, 7,5 об.% стирола, 1,87 мкмоль ПК/мл, 300 об/мин, 60°C). Нецелевой расход инициатора является довольно значимой побочной реакцией, ухудшающей качество продукта вплоть до полного подавления целевой реакции полимеризации. По этой причине применение дополнительных растворителей для изменения размера частиц в эмульсионной полимеризации ограничено.

Эмульсионную полимеризацию мономера в присутствии ПАВ выделяют в отдельный вид полимеризации из-за различий в механизме реакции, которые обсуждались ранее в обзоре литературы. Считается, что ПАВ влияют на характеристики продукта за счет нескольких факторов [231]:

- Улучшение эмульгирования мономера в водной среде;
- Повышение коллоидной стабильности суспензии за счет стерических и электростатических взаимодействий, затруднение роста частиц;

Образование мицелл, действующих как центры для дальнейшей полимеризации мономера. При содержании солей стеариновой, ундеценовой кислот и лаурилсульфата натрия ниже их критической концентрации мицеллообразования (ККМ, Приложение 11) диаметр частиц снижается с 250 до 200-150 нм за счет подавления процесса агрегации первичных ядер на ранних стадиях полимеризации. Причем соль ундеценовой кислоты имеет свои особенности, поскольку содержит ненасыщенную концевую С=C связь, по которой молекула встраивается в растущую полимерную цепь и тем самым повышает ее растворимость в дисперсионной среде. При низком содержании ПАВ такие стабилизированные полимерные цепи позже образуют

---

1 22 об.% стирола, 3 вес.% латекс 180 нм, 2,7 мкмоль ПК/мл, 300 об/мин, 90°C

2 22 об.% стирола, 3 вес.% латекс 180 нм, 2,7 мкмоль ПК/мл, 300 об/мин, 90°C

мицеллы, что приводит к образованию меньшего количества первичных ядер и росту размера конечных микросфер до 300 нм. При повышении концентрации ундеценоата до величины, близкой к ККМ, размер частиц, как и положено, падает до 150 нм.

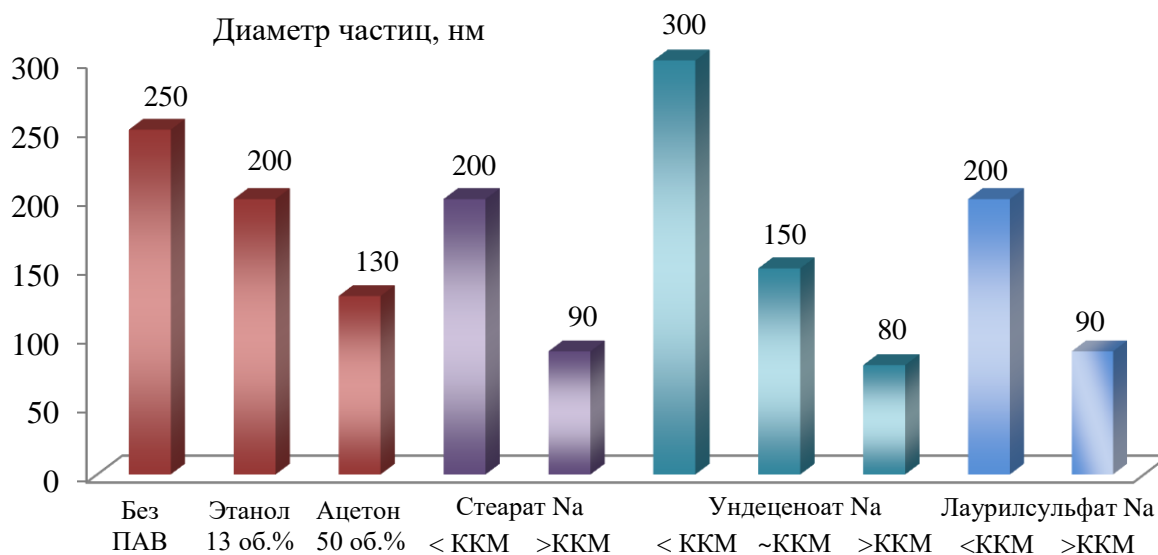


Рисунок 34 – Зависимость диаметра полистирольных микросфер (нм) от природы и количества добавок растворителей и ПАВ (6,0 об.% стирола, 1,43 мкмоль ПК/мл, 300 об/мин, 90°С)

Добавление указанных эмульгаторов выше ККМ ведет к тому, что количество первичных ядер начинает определяться количеством введенных мицелл. Как правило, это число на порядок превышает количество ядер в безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, что в результате дает размер микросфер около 80-90 нм по данным лазерной дифракции (Рисунок 34). Хотя коллоиды таких частиц востребованы в биомедицинских приложениях, их использование в качестве темплата для приготовления пористых материалов затруднительно. За счет высокого содержания ПАВ такие латексы с трудом образуют коллоидные кристаллы (Приложение 12), а чрезвычайно высокая стабилизация частиц затрудняет выпадение осадка при смешивании с предшественниками оксидов.

### 3.1.2 Эмульсионная полимеризация метилметакрилата

Все описанные выше особенности эмульсионной полимеризации стирола, в целом, должны выполняться и для метилметакрилата (ММА). Однако, ММА имеет в 50 раз большую растворимость в воде (159 г/л при 25°С) и существенно большую полярность по сравнению со стиролом, что должно накладывать определенные ограничения на размер получаемых частиц.

За счет большей растворимости в среде ММА имеет большую скорость зарождения цепи. Наряду с более высокой скоростью продолжения цепи (в 5-6 раз выше, чем у стирола

[232]) это приводит к образованию большего числа олигомеров с большей длиной цепи, которые, тем не менее, меньше склонны к образованию мицелл за счет хорошей растворимости. Таким образом, в случае ММА высокие скорости зарождения и роста цепи нивелируются относительно высокой растворимостью олигомеров, что влечет за собой формирование меньшего числа ядер, чем ожидается от такой системы. На практике, размер ПММА частиц идентичен или немного больше размера ПС микросфер, полученных в аналогичных условиях. Коэффициент полидисперсности ПММА частиц, определенный как отношение среднемассового диаметра частиц к среднечисленному диаметру, как правило, составляет 3-10% – выше, чем у ПС латексов (1-5%) – вследствие более протяженной по времени стадии нуклеации.

Большое преимущество использования ММА состоит в том, что благодаря высокой растворимости мономера становится возможным получение латексов с концентрацией выше 15-20 вес.% без использования дополнительных эмульгаторов либо парных инициаторов. Стоит отметить, что суспензии ПММА осаждаются в течение нескольких дней или недель с образованием осадка из коллоидных кристаллов, в то время как ПС латексы с аналогичным диаметром частиц (но менее 400 нм) остаются стабильными на протяжении нескольких лет. Если принять во внимание схожие значения  $\zeta$ -потенциала<sup>1</sup> для ПММА и ПС частиц одного диаметра (около -40 мВ для 350 нм микросфер в дистиллированной воде), единственным объяснением этому явлению остается более высокая плотность ПММА – около 1,18 г/см<sup>3</sup> против 1,04 г/см<sup>3</sup> для ПС.

### 3.1.3 Получение микросфер с различными функциональными группами

В настоящей работе был синтезирован ряд полимерных микросфер диаметра 60-650 нм, содержащих на поверхности сульфатные, карбоксильные и амидиновые группы. Для введения сульфатных групп были использованы инициаторы  $K_2S_2O_8$  либо  $(NH_4)_2S_2O_8$ , карбоксильных групп – 4,4'-азобис(4-циановалериановая) кислота, сополимер малеиновая кислота либо сополимеризуемый эмульгатор ундеценовая кислота, амидиновых групп – 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид. Исследования электролитической подвижности частиц методом динамического рассеяния света показали, что практически все получаемые методом эмульсионной полимеризации микросферы в дистиллированной воде имеют  $\zeta$ -потенциал более |30| мВ, характерный для стабильных коллоидов и суспензий (Таблица 8). Величина  $\zeta$ -

---

<sup>1</sup>Электрокинетический  $\zeta$ -потенциал отражает разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. Высокое значение  $\zeta$ -потенциала (более |30| мВ) соответствует большому поверхностному заряду частиц, который создает электростатический барьер и препятствует их сближению на короткое расстояние.

потенциала, в свою очередь, определяется поверхностной плотностью функциональных групп, верхний предел которой, согласно оценкам, составляет не более 10 групп/нм<sup>2</sup>.

Образцы с сульфатными и карбоксильными группами, образованными от инициатора, показывают отрицательный  $\zeta$ -потенциал до -55 мВ. С использованием сополимеризуемых добавок (ундеценовая кислота, малеиновая кислота) удается повысить плотность карбоксильных групп и получить значение -70 мВ. Микросферы с амидиновыми группами в водном растворе заряжены положительно при  $pH < pK \approx 11$ , и имеют положительный  $\zeta$ -потенциал до +45 мВ.

Таблица 8 – Характеристики полимерных микросфер с различными поверхностными группами (0,1 вес.% суспензии в дистиллированной воде, pH=6, 25 °C)

Группа	Размер частиц, нм	Коэффициент полидисперсности <sup>1</sup> , %	$\zeta$ -потенциал, мВ	pKa
ПС-SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	70	2	-20	1-2
	120	3	-35	
	310	5	-55	
ПММА-SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	350	8	-45	
	420	10	-40	
ПС-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	60 <sup>2</sup>	1	-70	4-5
	200	4	-40	
	210 <sup>3</sup>	5	-30	
	315	5	-50	
	350	7	-30	
ПММА-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	300	6	-50	
ПС-C(NH)NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	650	5	+45	11
ПММА-C(NH)NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	330	5	+45	
	400	6	+40	

<sup>1</sup>Частицы условно считаются монодисперсными при коэффициенте полидисперсности менее 3%.

<sup>2</sup>Микросферы, полученные путем сополимеризации с ундеценовой кислотой.

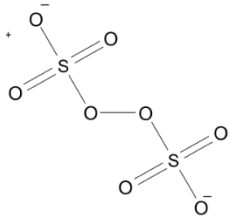
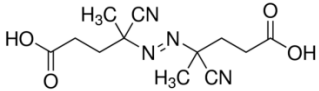
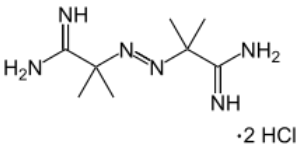
<sup>3</sup>Микросферы, полученные путем сополимеризации с малеиновой кислотой.

Замена пероксо-инициатора на азо-инициатор не может не влиять на размер частиц за счет различной скорости генерации радикалов. Одной из важнейших характеристик инициатора является 10-часовая температура полуразложения инициатора  $T_{1/2}(10)$ , которая отражает



температуру, при которой 50% инициатора распадется за 10 ч (Таблица 9). По определению, чем ниже  $T_{1/2}(10)$ , тем с большей скоростью происходит распад.

Таблица 9 – Характеристики инициаторов, используемых в эмульсионной полимеризации [233]

Инициатор	Формула	$T_{1/2}(10)$ , °C	Фактор эффективности	Органические добавки
$K_2S_2O_8$ $(NH_4)_2S_2O_8$		60 (вода)	0,9-1	Ускоряют разложение
ACVA		69 (вода)	0,5-0,7	Слабо влияют
AAPH		56 (вода)	0,5-0,7	Слабо влияют

В ряду используемых инициаторов скорость разложения изменяется как  $ACVA < K_2S_2O_8, (NH_4)_2S_2O_8 < AAPH$ . Размер конечных полимерных частиц, полученных с азо-инициаторами, как правило, аналогичен или больше размера микросфер, синтезированных с персульфатом калия/аммония в схожих условиях (Приложение 1). Такое расхождение можно объяснить различиями в факторах эффективности пероксидных и азо-инициаторов, которые отражают долю радикалов, зародивших полимерную цепь, от общего числа сгенерированных радикалов (Таблица 9). По общепринятому мнению, азо-инициаторы в большей степени подвержены реакции рекомбинации с выделением  $N_2$  в процессе распада, что уменьшает скорость зарождения цепи. В то же время пероксо-соединения, напротив, претерпевают ускоренный распад за счет взаимодействия с восстановителями, присутствующими в эмульсии (например, стиролом) [233].

Таким образом, эмульсионная полимеризация является достаточно простой и легко масштабируемой технологией производства 5-20 вес.% латексов, состоящих из монодисперсных полимерных микросфер с  $\zeta$ -потенциалом около  $|30-50|$  мВ, коэффициентом полидисперсности 1-10% и диаметром от 60 до 650 нм (при использовании засева или снижения температуры – до 1200 нм). Использование различных инициаторов и сополимеров позволяет

получать частицы с сульфатными, карбоксильными и амидиновыми группами с высокой поверхностной концентрацией. Варьирование загрузки мономера позволяет достаточно точно регулировать размер получаемых микросфер в пределах  $\pm 20$  нм.

### **3.2 Методы дисперсионной полимеризации**

В отличие от предыдущей технологии, дисперсионная полимеризация считается более трудоемкой методикой, предназначенной для получения монодисперсных частиц диаметром 1-10 мкм, синтез которых невозможен методами эмульсионной и суспензионной полимеризации. Данный метод также подразумевает смешение мономера с дисперсионной средой с последующим инициированием цепи, однако в этом случае в качестве среды используют органические растворители (чаще всего спирты) с растворенным высокомолекулярным стабилизатором. Поскольку полимеризация зарождается в гомогенном растворе, количество образованных ядер на ранних стадиях зависит от множества параметров – скорости генерации радикалов и роста олигомеров, содержания и природы стабилизатора, растворяющей способности среды.

#### **3.2.1 Влияние стабилизатора, инициатора и температуры на размер микросфер**

Стабилизатор – в данной работе поливинилпирролидон-40 (ПВП-40) – считается одним из ключевых параметров дисперсионной полимеризации, поскольку при его содержании менее 3 вес.% от количества стирола происходит неконтролируемая агрегация первичных частиц и растущих олигомеров с образованием массивного побочного продукта (Приложение 12). При более высоком содержании ПВП-40 образуются монодисперсные сферические частицы, хотя конкретное значение критического порога концентрации стабилизатора варьируется в зависимости от характеристик среды и может достигать 10 вес.%.

В отличие от эмульсионной полимеризации, в дисперсионном варианте повышение концентрации инициатора с 1 до 4 вес.% и температуры с 60 до 70 °С приводит к увеличению размера частиц в 1,5-2 раза (Рисунок 35).

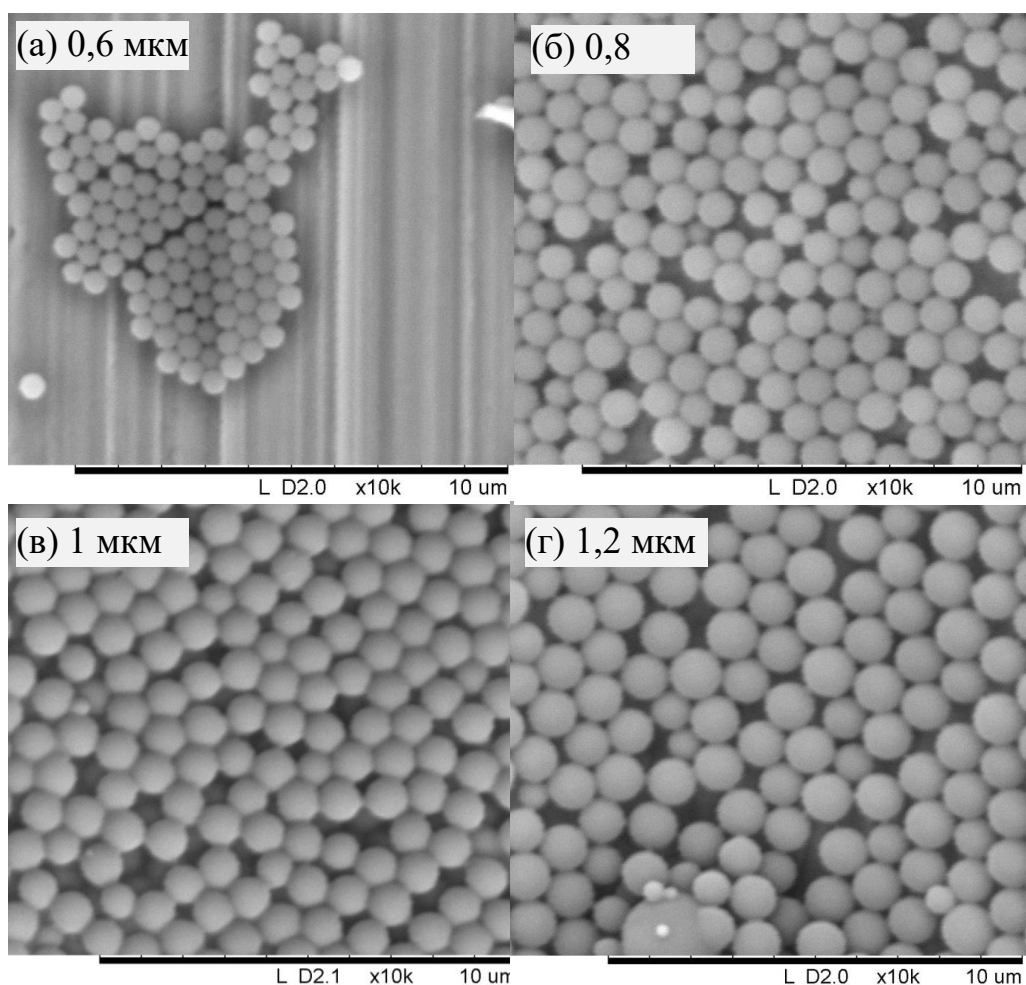


Рисунок 35 – Снимки СЭМ полимерных микросфер, полученных при различной  $T$  и содержании инициатора<sup>1</sup>: 60 °C и 1,2 вес.% ACVA (а); 60 °C и 2,2 вес.% ACVA (б); 70 °C и 1,2 вес.% ACVA (в); 70 °C и 3,2 вес.% ACVA (г)

<sup>1</sup>EtOH, 10 об.% стирола, 22 вес.% ПВП

Это связывают с ускорением реакций терминации цепи, благодаря которым образуется множество олигомеров с низкой молекулярной массой и хорошей растворимостью, которые, в свою очередь формируют небольшое число первичных ядер. В экспериментах с высокой концентрацией инициатора также зачастую наблюдается повышение полидисперсности частиц.

### 3.2.2 Влияние состава дисперсионной среды на размер микросфер

Помимо скорости зарождения цепи, немаловажную роль играет растворимость олигомеров в среде, которая, в свою очередь, зависит от природы стабилизатора (в данной работе фиксирован – ПВП-40) и параметра растворимости Хансена/Гильдебранда. Последний является приближенной термодинамической характеристикой, отражающей растворяющую

способность дисперсионной среды по отношению к полимеру, и вычисляется согласно выражению:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (10)$$

где  $\delta$ , он же параметр Гильдебранда, представляет собой общую плотность энергии когезии системы ( $\text{МПа}^{1/2}$ ),  $\delta_d$  – дисперсионную компоненту,  $\delta_p$  – полярную компоненту, и  $\delta_h$  – компоненту образования водородных связей в плотности энергии когезии по Хансену [234]. Все компоненты находятся из энергии полного испарения и мольного объема вещества и являются справочными величинами. Условием хорошей растворимости вещества в многокомпонентном растворителе считается близость их параметров  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$  ( $|\Delta\delta| \leq 3 \text{ МПа}^{1/2}$ ).

Значения параметров Хансена для полистирола и некоторых растворителей, часто используемых в дисперсионной полимеризации, приведены в Таблице 10.

Таблица 10 – Параметры Хансена для ПС, ПВП и некоторых растворителей,  $\text{МПа}^{1/2}$  [234]

Соединение	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
ПС	17,5	6,1	4,1	19,0
ПВП-40	17,4	8,8	14,9	24,5
Стирол	18,6	1,0	4,1	19,1
Толуол	18	1,4	2,0	18,2
Этилацетат	15,8	5,3	7,2	18,2
2-этоксиэтанол	16,2	9,2	14,3	23,5
2-бутанол	15,8	5,7	14,5	22,2
1-бутанол	16	5,7	15,8	23,2
2-пропанол	15,8	6,1	16,4	23,6
1-пропанол	16	6,8	17,4	24,6
Этанол	15,8	8,8	13,5	22,6
Метанол	15,1	12,3	22,3	29,6
Вода	15,6	16,0	42,3	47,8

Не стоит забывать, что стирол также является компонентом дисперсионной среды с очень близким по отношению к ПС параметром Гильдебранда 19,1  $\text{МПа}^{1/2}$ , который необходимо принимать во внимание при расчете растворимости. Однако, строгий учет вклада мономера является сложной задачей, поскольку его концентрация претерпевает большие изменения в зависимости от конверсии.

Из приведенных значений нетрудно заключить, что дисперсионные среды, имеющие в составе низкомолекулярный спирт и малое количество мономера (10 об.%), не способны в необходимой мере растворять растущие олигомерные радикалы. Это влечет за собой быструю коагуляцию олигомерных цепей и формирование большого числа ядер нуклеации, которые впоследствии приводят к образованию монодисперсных микросфер с диаметром от 0,6 до 1,2

мкм (Рисунок 35). Повышение содержания мономера до 20 об.% и добавки изопропанола и бутанола в количестве 40 об.% несколько увеличивают растворяющую способность среды, позволяя получать частицы 1,5 мкм (Рисунок 36 а,б). Использование 27-37 об.% мономера понижает параметр растворимости настолько, что полученные частицы достигают размера 3,5-2,5 мкм (Рисунок 36 в,г). Примечательно, что изменение состава дисперсионной среды при прочих равных параметрах зачастую приводит к полидисперсному продукту, а потому для получения однородного латекса требуется коррекция содержания инициатора, стабилизатора и сшивающего агента.

Стоит отметить, что расчет параметров растворимости для смесей этанол-стирол (40-10 об.% стирола) дает значения  $\delta = 21,4-22,3 \text{ МПа}^{1/2}$  ( $\Delta\delta \leq 2,4-3,3 \text{ МПа}^{1/2}$ ), которые оказываются равными или даже меньше параметров Гильдебральда для аналогичных смесей изопропанол-стирол и бутанол-стирол (Приложение 13).

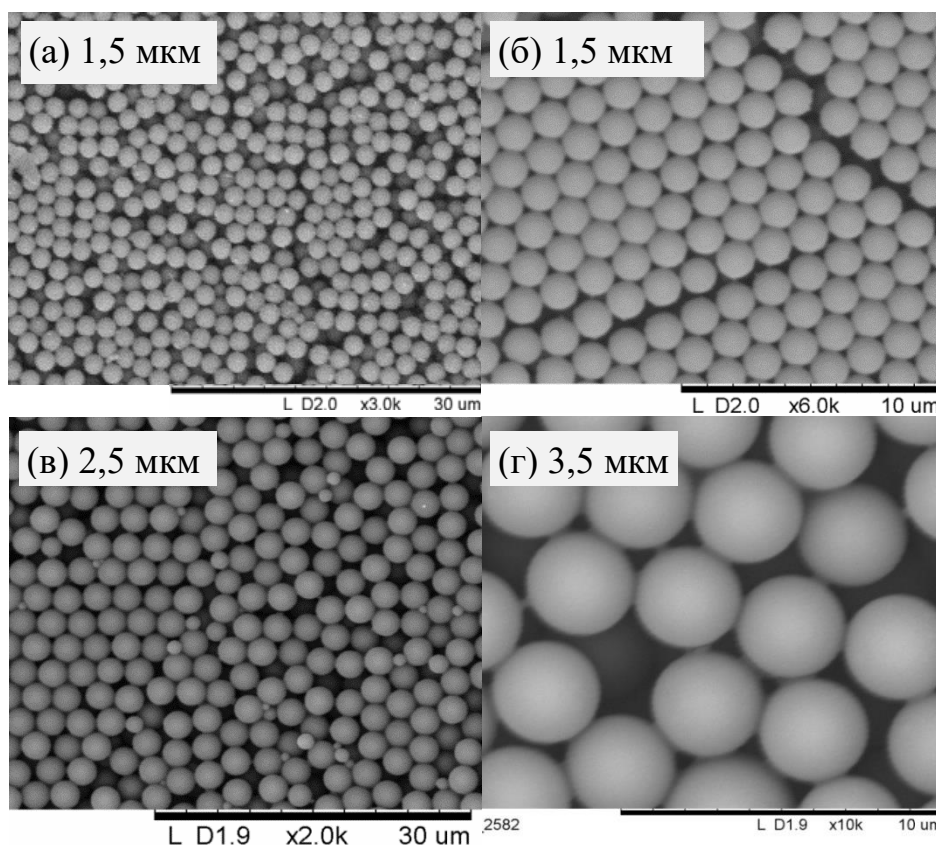


Рисунок 36 – Снимки СЭМ полимерных микросфер, полученных в условиях: EtOH:<sup>1</sup>PrOH=6:4, 19 об.% стирола<sup>1</sup> (а); EtOH:BuOH=6:4, 17 об.% стирола<sup>2</sup> (б); EtOH 97%, 37 об.% стирола<sup>3</sup> (в); EtOH, 27 об.% стирола с 0,25 вес.% сшивки ДВБ<sup>4</sup> (г)

<sup>1</sup> 1,1 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 70°C; <sup>2</sup> 1,1 вес.% АИБН, 10 вес.% ПВП, 70°C; <sup>3</sup> 3,0 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 75°C; <sup>4</sup> 3,0 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 70°C

Однако, на практике не удается достичь указанной величины, поскольку неабсолютизированный этанол содержит до 5 об.% воды, которая даже в столь малых количествах существенно увеличивает  $\delta$  до 23,0-24,2 МПа<sup>1/2</sup> ( $\Delta\delta \leq 4,0-5,2$  МПа<sup>1/2</sup>).

Увеличение растворимости среды при переходе к спиртам с большей длиной цепи и их смесям дает возможность получать частицы размером 2,0-4,5 мкм. Как правило, смеси с низким параметром Гильдебральда (чистый изопропанол, чистый бутанол, толуол-этанол, этилцеллозольв-этанол) в результате дают микросферы большего размера, но и с большим коэффициентом полидисперсности, вплоть до широкого распределения частиц в области 0,5-5 мкм, а в некоторых случаях до 10 мкм (Приложение 14). По всей вероятности, образованные в относительно небольшом количестве первичные ядра поглощают оставшиеся олигомеры и мономер с недостаточной скоростью. Таким образом, нуклеация олигомеров в такой среде оказывается весьма протяженной по времени и влечет за собой вторичное зародышеобразование. Также немалый вклад в образование примесных частиц с размером менее 1 мкм может вносить постепенное испарение реакционной смеси в течение полимеризации, если сосуд для полимеризации недостаточно герметичен в месте крепления перемешивающего устройства. Это приводит к дополнительному концентрированию раствора и порождает вторичную нуклеацию олигомеров и олигомерных радикалов.

Тем не менее, с помощью тонкой настройки параметров синтеза – концентрации инициатора (1-3 вес.%), стабилизатора (7-16 вес.%), режима загрузки реагентов – удается достичь образования относительно монодисперсного продукта с диаметром частиц 2,0-4,5 мкм (Рисунок 37).

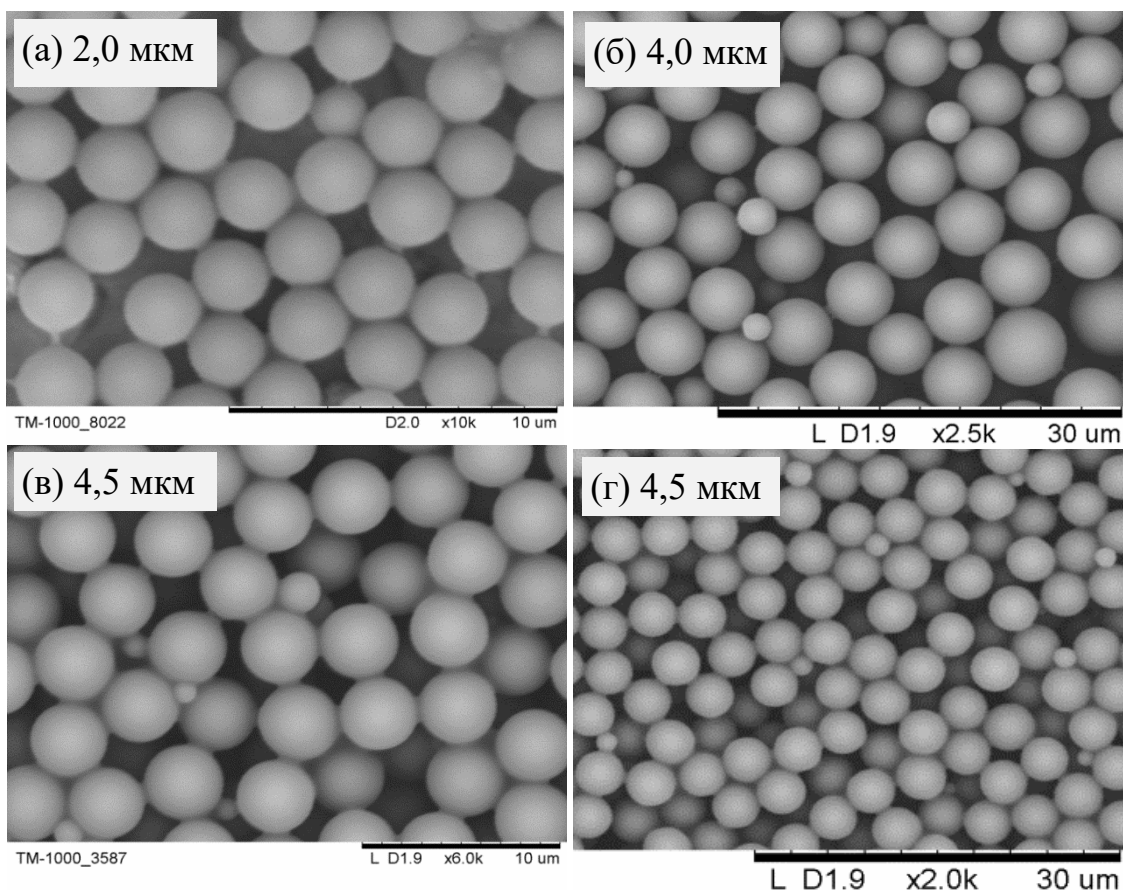


Рисунок 37 – Снимки СЭМ полимерных микросфер, полученных в условиях: BuOH, 14 об.% стирола<sup>1</sup>(а); BuOH, 20 об.% стирола<sup>2</sup> (б); EtOH:2-этоксигэтанол=85:15, 36 об.% стирола<sup>3</sup> (в); EtOH:2-этоксигэтанол=85:15, 43 об.% стирола<sup>4</sup> (г)

<sup>1</sup> 1,2 вес.% АИБН, 16 вес.% ПВП, 70°C; <sup>2</sup> 2,2 вес.% АИБН, 11 вес.% ПВП, 70°C; <sup>3</sup> 3,0 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 75°C; <sup>4</sup> 3,0 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 75°C

### 3.2.3 Влияние сшивающего агента на размер и морфологию микросфер

Особое внимание следует уделить введению сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ), который зачастую добавляют для увеличения пористости и устойчивости микросфер по отношению к плавлению и действию растворителей, если того требует область их применения. Дивинилбензол разветвляет полимерную цепь и тем самым ускоряет ее рост и нуклеацию на ранних стадиях полимеризации, что не может не сказываться на размере и коэффициенте полидисперсности полученного продукта. Экспериментальные данные о влиянии сшивающего агента на дисперсность микросфер весьма противоречивы, однако можно с уверенностью утверждать, что небольшие количества ДВБ 0,25-1,5 вес.% (к стиролу) приводят к увеличению размера микросфер (Рисунок 36 г), причем увеличение содержания сшивки дает частицы с неровной поверхностью, сформированной из более мелких агрегатов (Приложение 14).

Особенно интересен эффект, который сшивающий агент оказывает на морфологию частиц: за счет того, что «сшитый» полимер имеет меньшую склонность к набуханию в мономере и растворителе по сравнению с неразветвленным, новообразованная сферическая частица претерпевает фазовое разделение при высоких конверсиях с образованием внутренней полости, заполненной растворителем (Рисунок 38 а,в,г). Неровная поверхность микросфер, полученных с высокой концентрацией ДВБ, также объясняется меньшей растворимостью участков «сшитого» полимера в среде (Рисунок 38 б,г).

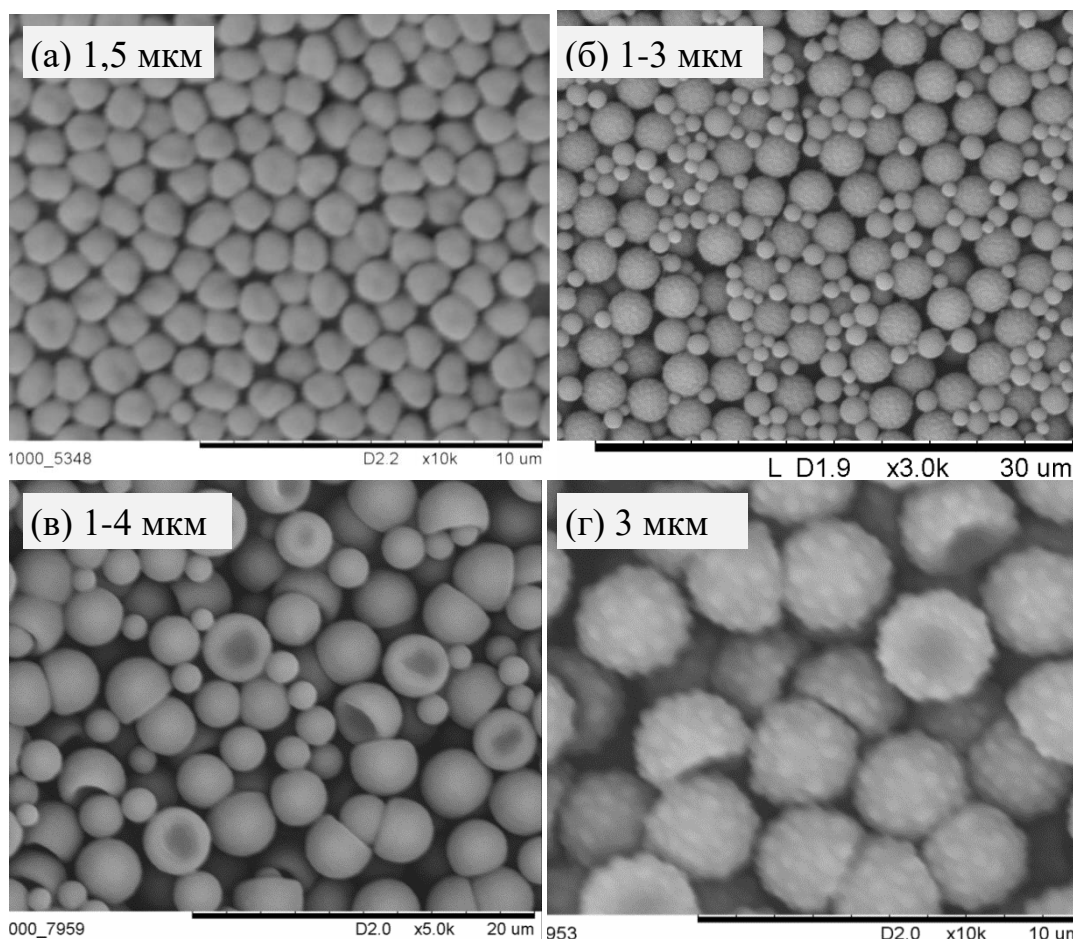


Рисунок 38 – Снимки СЭМ микросфер, полученных с добавлением сшивающего агента ДВБ в количестве: 1,40 вес.% ДВБ<sup>1</sup> (а); 0,30 вес.% ДВБ<sup>2</sup> (б); 0,66 вес.% ДВБ<sup>3</sup> (в); 0,66 вес.% ДВБ<sup>4</sup> (г)

<sup>1</sup> EtOH, 14 об.% стирола, 3,0 вес.% АИБН, 30 вес.% ПВП, 70°C; <sup>2</sup> EtOH, 35 об.% стирола, 3,0 вес.% АИБН, 3 вес.% ПВП, 70°C; <sup>3</sup> BuOH, 14 об.% стирола, 2,4 вес.% АИБН, 16 вес.% ПВП, 70°C; <sup>4</sup> BuOH, 14 об.% стирола, 1,2 вес.% АИБН, 16 вес.% ПВП, 70°C

Таким образом, дисперсионная полимеризация представляет собой довольно сложный, но, тем не менее, востребованный способ приготовления полимерных микросфер диаметром от 0,5 до 5 мкм, требующий учета множества взаимосвязанных параметров – состава



дисперсионной среды, концентрации мономера, инициатора, стабилизатора, температуры, режима загрузки реагентов. Для получения продукта требуемого качества необходимо достичь строго определенного соотношения скоростей зарождения и роста цепи, нуклеации и агрегации частиц, что делает процедуру синтеза очень чувствительной к конструкции реактора и качеству реактивов. Многие исследователи отмечают сложность получения и воспроизведения синтеза монодисперсных микросфер диаметром более 3 мкм [41], что также было подтверждено автором настоящей работы. Однако, при учете всех вышеописанных условий в данной работе были разработаны методики получения больших количеств (до 1 л) концентрированных суспензий монодисперсных микросфер с размером от 0,6 до 4,5 мкм.

### 3.3 Применение полимерных микросфер

С точки зрения каталитических и адсорбционных приложений наибольший интерес представляет использование полимерных микросфер небольшого диаметра  $< 300$  нм, полученных простым и доступным методом эмульсионной полимеризации, в качестве темплатов для приготовления иерархических материалов. Особенности формирования темплата, принцип темплатного метода и свойства получаемых сорбентов и катализаторов будут подробно изложены в следующей главе.

Однако, монодисперсные полимерные микросферы сами по себе являются ценными объектами для исследований в области медицины и биотехнологии. Совместно с Гулевиц Д.Г (НГУ, Группа темплатного синтеза ИК СО РАН) были разработаны методы синтеза  $^{14}\text{C}$ -меченых ПС микросфер диаметром 80 и 230 нм, которые были использованы в качестве модельных частиц для изучения проникающей способности аэрозолей в органы мышей методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС). Ключевая особенность данного исследования, выделяющая ее среди множества аналогичных экспериментов в этой области, заключалась в естественных условиях воздействия аэрозолей на организм подопытных животных. Благодаря высокой чувствительности метода УМС (1 изотоп из  $10^8$  атомов) стало возможным проведение экспериментов при атмосферном давлении, низкой концентрации частиц в воздухе ( $10^9$ - $10^{11}$  шт/м<sup>3</sup>), и содержании изотопной метки в частицах в пределах допустимой нормы (0,7-14,0 кБк/мл для исходного латекса), что позволило осуществлять аэрозольные испытания без дополнительных мер по радиационной безопасности.

Согласно полученным результатам, частицы, осажденные в носоглотке и легких, постепенно выводятся из легочной ткани в течение длительного времени (Рисунок 39).

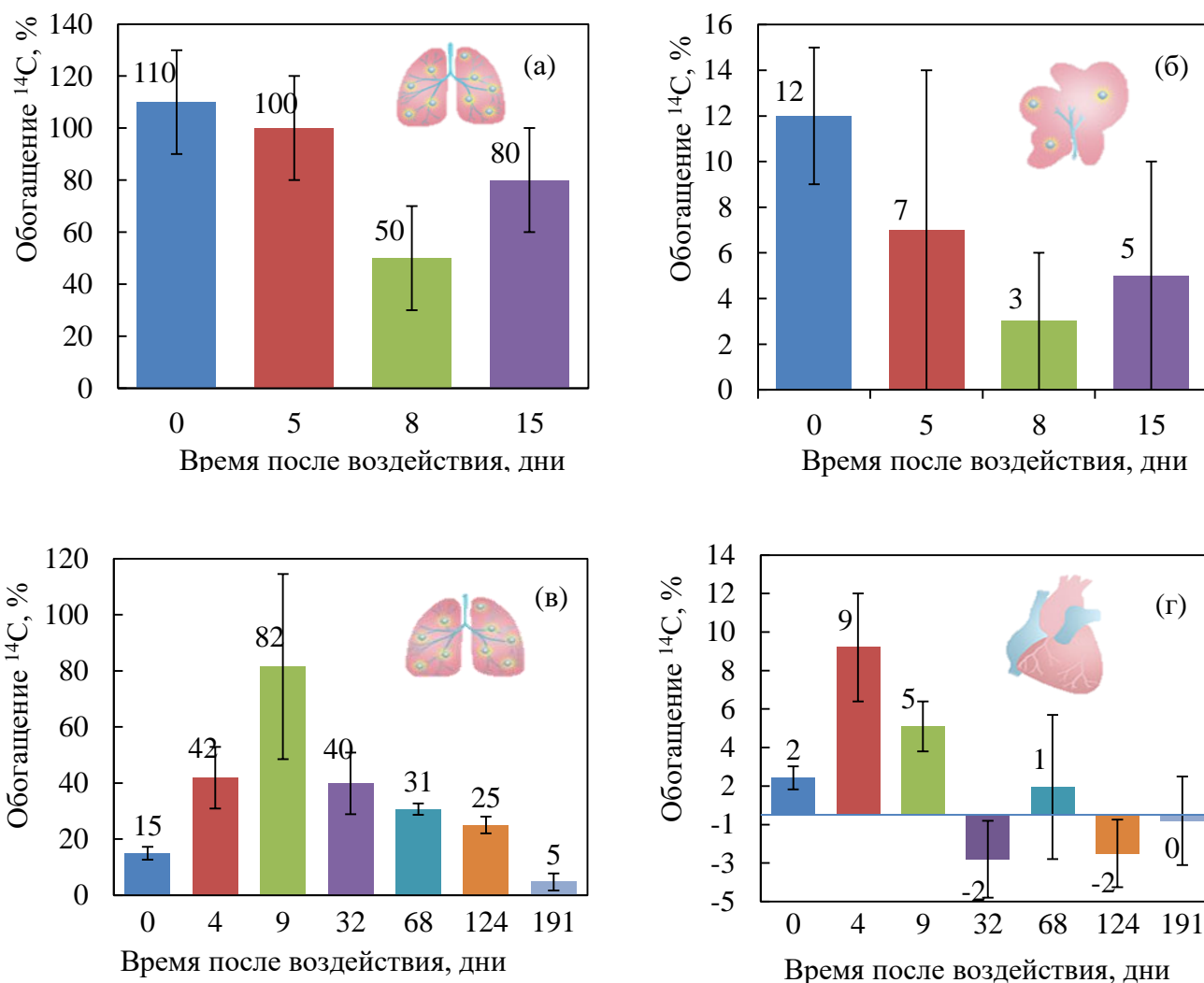


Рисунок 39 – Изменение относительного количества  $^{14}\text{C}$ -метки\* в легких, печени и сердце мышей со временем после воздействия аэрозольными частицами с размером 230 (а,б) и 80 (в,г) нм

\*Обогащение меткой рассчитывалось как превышение  $^{14}\text{C}$  в % относительно содержания этого же изотопа в контрольных мышах, не подвергавшихся аэрозольному воздействию.

Для микросфер с размером 230 нм наблюдается уменьшение содержания метки в легких спустя две недели после испытаний. Для частиц с размером 80 нм содержание  $^{14}\text{C}$ -изотопа в легочной ткани сначала растет в первые несколько недель, что может объясняться миграцией осевших в носоглотке микросфер в легкие, а затем снижается, по-видимому, за счет выведения через кровеносную систему. Примечательно, что для естественного удаления из легких более 90% меченых частиц с размером 80 нм требуется около шести месяцев. В первые дни после воздействия аэрозолей в случае 230 нм микросфер также наблюдалось заметное превышение содержания метки в печени, и в меньшей степени – селезенке, почках, мозге [226]. В случае 80

нм микросфер повышенная концентрация изотопа наблюдалась в сердце, в то время как в других органах обогащения меткой не было обнаружено. На основании полученных результатов можно заключить, что частицы с размером более 200 нм и менее 100 нм выводятся из организма за счет различных механизмов.

Монодисперсные полимерные микросферы диаметром более 1 мкм являются неотъемлемой частью иммунодиагностических тест-систем, позволяющих проводить анализ биологических жидкостей на маркеры различных заболеваний методом проточной цитофлуориметрии [7]. Полученные в данной работе микросферы диаметром 4 мкм были модифицированы  $-\text{CO}_2^-$  группами методом засевной эмульсионной полимеризации с метакриловой кислотой, что позволило получить стабильную 5 вес.% суспензию частиц в воде ( $\zeta = -|30-35|$  мВ, рН=7). Далее на микросферы методом диффузионной пропитки были нанесены флуоресцентные красители Cy5 и Cy5.5 в количестве 0,5 вес.% каждого для последующего использования в качестве основы для новых разрабатываемых тест-систем (Рисунок 40).

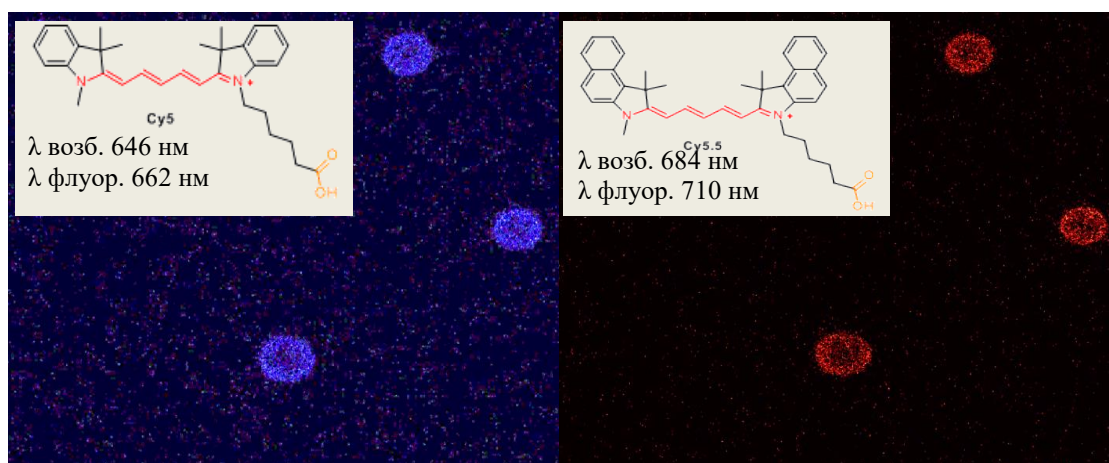


Рисунок 40 – Снимки конфокальной флуоресцентной микроскопии микросфер, модифицированных 0,5 вес.% красителей Cy5 (слева) и Cy5.5 (справа)

Полученные частицы показывают однородное распределение обоих красителей по объему и высокую интенсивность флуоресценции при возбуждении на длине волны 500 нм, используемой для детектирования микросфер из иммунодиагностических наборов на проточном цитофлуориметре.

## **Глава 4. Разработка темплатного метода приготовления иерархически пористых материалов с использованием полимерных микросфер**

«Жесткий» темплатный метод считается достаточно универсальным способом приготовления макропористых материалов, поскольку он допускает использование самых разнообразных предшественников – солей, гидроксидов, алкоксидов металлов и даже коллоидов наночастиц. Более того, метод не имеет строгих требований к условиям приготовления композита полимер-предшественник как в случае с «мягкими» темплатами, которые диктуют необходимость установления весьма узких диапазонов pH раствора, температуры, состава дисперсионной среды и т.д. Различные варианты смешения жесткого темплата с предшественником оксида так или иначе приводят к образованию макропористой текстуры у конечного материала.

### **4.1 Иерархические материалы с упорядоченной макропористостью**

Некоторые области применения макропористых структур требуют упорядоченной системы макропор для достижения значительных оптических эффектов (фотоника, фотокатализ) либо существенного улучшения транспортных свойств (электрохимия). Создание таких структур, именуемых в иностранной литературе как «3D ordered macroporous materials» (3DOM), является более сложной задачей и накладывает ряд дополнительных условий на методику синтеза:

1. Темплат должен представлять собой упорядоченную структуру хорошего качества, в случае полимерных микросфер – коллоидный кристалл с минимальной дефектностью;
2. Предшественник оксида должен беспрепятственно проникать в пустоты коллоидного кристалла и иметь достаточную адгезию к материалу темплата;
3. Условия удаления темплата не должны приводить к разрушению неорганического каркаса.

Каждое из перечисленных условий будет более подробно изложено в последующих разделах на примерах приготовления упорядоченных оксидов  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  с помощью ПС и ПММА микросфер.

#### **4.1.1. Влияние свойств темплата на макропористую текстуру материала**

Из описания темплатного метода нетрудно заключить, что размер и взаимное расположение полимерных микросфер полностью задают макропористую текстуру будущего материала. Поэтому в процессе приготовления 3DOM оксидов особое внимание уделяют способам упорядочивания темплата. К счастью, монодисперсные стабилизированные частицы сами проявляют склонность к самосборке в коллоидный кристалл в поле внешних сил –

гравитационных, центробежных, электрических и капиллярных. Это происходит по причине того, что водные коллоиды/суспензии гидрофобных полимерных микросфер являются нестабильными дисперсными системами в термодинамическом смысле. Их агрегация в водной среде предотвращается только за счет электростатического барьера, не позволяющего частицам сблизиться на критическое для агрегации расстояние. Однако в поле внешних сил частицы могут преодолевать этот барьер и собираться в упорядоченную структуру с наименьшей потенциальной энергией (ГПУ, ГЦК). Электростатическая стабилизация полимерных частиц в латексе является непременным условием построения коллоидного кристалла, поскольку в этом случае удастся реализовать режим роста граней, максимально приближенный к равновесному процессу. В противном случае, агрегация будет происходить при первом же контакте между частицами и приводить к выпадению неупорядоченного осадка.

Для получения массивных фрагментов коллоидного кристалла в данной работе использовали медленное упаривание латекса при температуре 50°C, центрифугирование латекса при центробежном ускорении 200-1000 g и медленное вымораживание латекса при температуре -10 °C (Рисунок 41). Способы, основанные на электрохимическом осаждении полимерных частиц из раствора и ультрафильтрации, не были исследованы в рамках работы ввиду их сугубо лабораторной области применения.

Механизмы образования коллоидных кристаллов в каждом методе являются принципиально отличными. В случае упаривания латекса рост кристалла начинается с появления микросфер на границе раздела фаз латекс-воздух и латекс-стенка сосуда, после чего частицы начинают концентрироваться и «самособираются» в приповерхностном слое за счет «стягивания» капиллярными силами (Рисунок 41 а,б). Из-за образования пленки на поверхности скорость упаривания сильно уменьшается, что делает процесс концентрирования латекса весьма продолжительным – от 12 часов до нескольких суток для 2-3 литров 5 вес.% коллоида.

При центрифугировании латекса частицы оседают в градиенте поля центробежных сил за время, вычисленное согласно выражению:

$$t = 9\eta \cdot \frac{\ln\left(\frac{R_{max}}{R_{min}}\right)}{2\omega^2 r^2 (\rho_1 - \rho_0)} \quad (11)$$

где  $t$  – время осаждения фракции частиц, с;  $\eta$  – динамическая вязкость среды, Па·с;  $R_{max}$  и  $R_{min}$  – максимальный и минимальный радиусы вращения образца в пробирке, м;  $\omega$  – угловая скорость вращения, рад/с;  $r$  – радиус осаждаемых частиц, м;  $\rho_1$  и  $\rho_0$  – плотности частиц и дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup> [235].

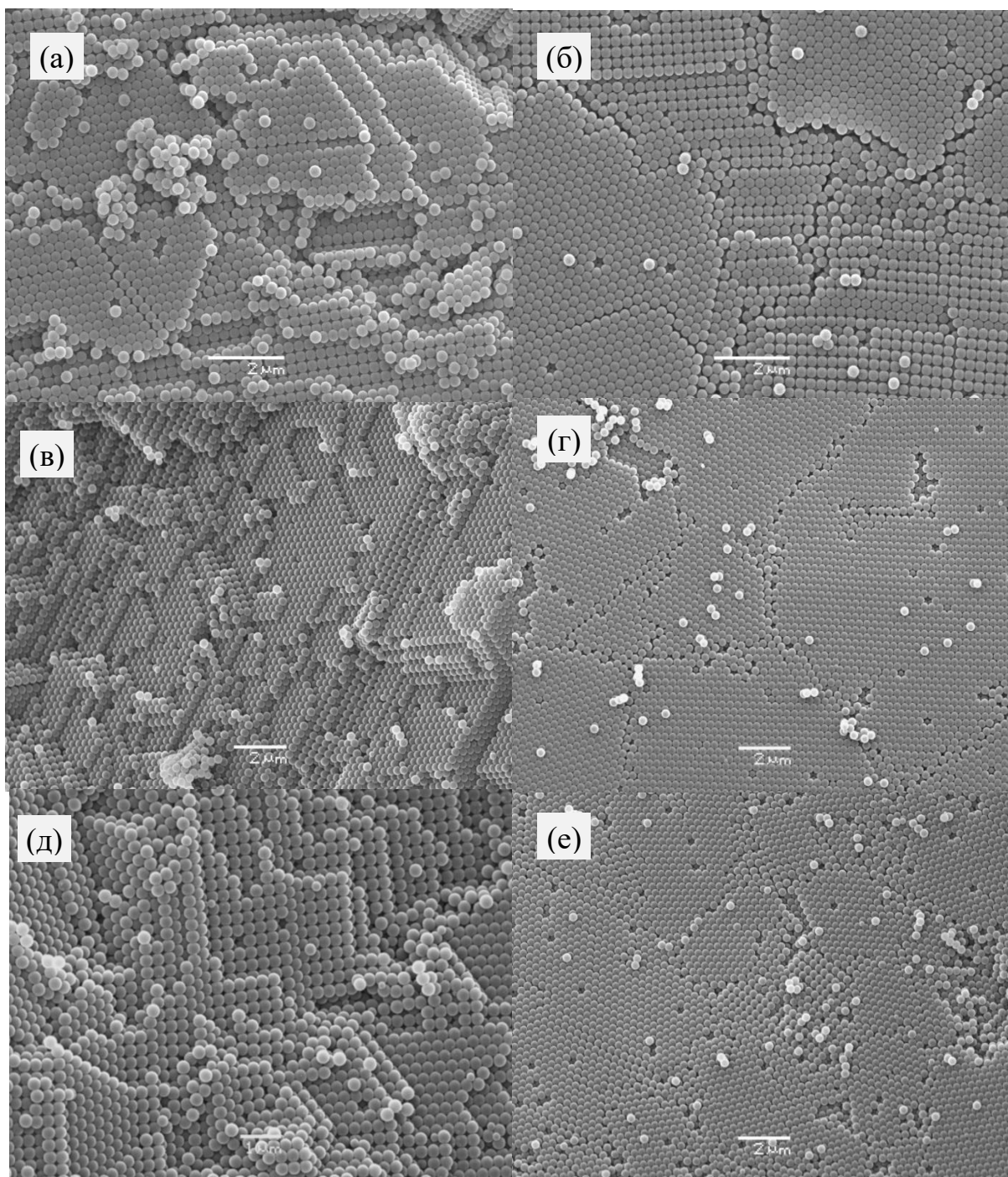


Рисунок 41 – Снимки СЭМ коллоидных кристаллов, полученных из полистирольных микросфер путем (а,б) сушки при 50 °С, (в,г) центрифугирования и (д,е) вымораживания

В данном способе скорость осаждения частиц можно легко регулировать и тем самым улучшать качество получаемого коллоидного кристалла (Рисунок 41 в,г). Однако этот метод сложен в масштабировании, потребляет много энергии и не подходит для частиц менее 150 нм, для осаждения которых потребуется более 8 часов непрерывной работы центрифуги при относительном ускорении 700 g.

Вымораживание коллоидов приводит к спонтанному разделению фазы полимерных частиц и кристаллического льда (Рисунок 41 д,е). Чем медленнее происходит замораживание, тем более упорядоченным получается вытесненный из водной фазы коллоидный кристалл. При быстрой заморозке, например, с помощью жидкого азота, образуется аморфная фаза льда с включениями полимерных частиц [236]. Поэтому эффективного разделения не происходит, и после таяния большинство частиц снова релаксируется в латекс. Таким образом, технология медленного вымораживания представляется наиболее оптимальной для приготовления фрагментов коллоидного кристалла приемлемого качества с точки зрения масштабирования, затраченного времени и энергии.

Во всех перечисленных способах удалось получить коллоидный поликристалл, представленный смесью гексагональной и кубической плотнейших упаковок, имеющих очень небольшое отличие в функциях Гиббса порядка  $0,005 RT$  [237]. Также во всех образцах присутствует некоторое количество фазы с простейшей кубической ячейкой, образование которой, по-видимому, также энергетически выгодно в указанных условиях, хотя и в меньшей степени. Примечательно, что наименьшее количество простой кубической модификации наблюдается у коллоидных кристаллов, полученных в процессе центрифугирования.

#### **4.1.2. Влияние свойств предшественника на макропористую текстуру материала**

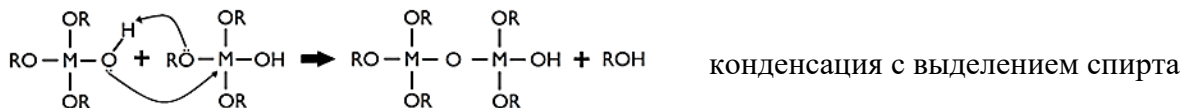
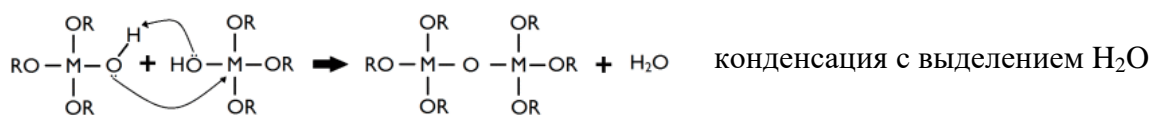
Для получения однородной структуры предшественник оксида должен хорошо смачивать гидрофобную поверхность коллоидного кристалла и, соответственно, лучше проникать в его пустоты. Для этого целесообразно создавать на поверхности микросфер тонкую пленку из гидрофильного вещества, например, хорошо сорбирующихся молекул спирта, либо наносить предшественник из спиртовых растворов. В качестве предшественников в данном случае могут служить алкоксиды, растворимые в водно-спиртовых растворах соли металлов и коллоиды, речь о которых пойдет ниже.

##### **Использование алкоксидов металлов в качестве предшественника**

Спиртовые растворы алкоксидов многих металлов с легкостью проникают в пустоты между микросферами и достаточно хорошо выгорают при термической обработке с образованием оксида высокой степени чистоты. Однако исследуемые в данной работе алкоксиды циркония и титана являются очень реакционноспособными соединениями и подвергаются частичному гидролизу даже при контакте с влажным воздухом согласно общепринятому механизму:



Гидролиз



Экспериментально установлено, что изопропокси́ды и пропокси́ды циркония и титана стремительно гидролизуются в 95 % этаноле (причем алкокси́ды титана – с большей скоростью) и претерпевают медленные превращения в 99,5 % изопропаноле в условиях контакта с атмосферой. Реакция гидролиза также инициируется функциональными группами на поверхности темплата – сульфатными, карбоксильными, аммониевыми и т.д. С одной стороны, постепенный гидролиз алкокси́да металла на поверхности темплата способствует формированию более прочного неорганического каркаса за счет функциональных групп либо остаточных молекул воды. С другой стороны, при достаточно высокой скорости гидролиза на внешней поверхности коллоидного кристалла могут откладываться частично конденсированные продукты, препятствующие дальнейшему проникновению раствора в пустоты. Отсюда проистекает еще одна проблема: избыток раствора, не впитавшийся в коллоидный кристалл, образует плотную «корку» на внешней поверхности темплата, которая при термообработке превращается в отдельную непористую фазу.

Эксперименты по варьированию количества раствора алкокси́да по отношению к темплату показали, что наиболее оптимальным является вариант пропитки ниже предела влагоемкости порошка микросфер, который составляет примерно 0,5-0,6 мл спиртового раствора на 1 г темплата и более чем в 2 раза превышает теоретическую оценку влагоемкости, рассчитанную исходя из объема пустот КК. Побочную «корочковую» фазу окси́да, образованную при осаждении избытка жидкости на поверхности КК, можно легко зафиксировать на снимках СЭМ соответствующих образцов (Рисунок 42).



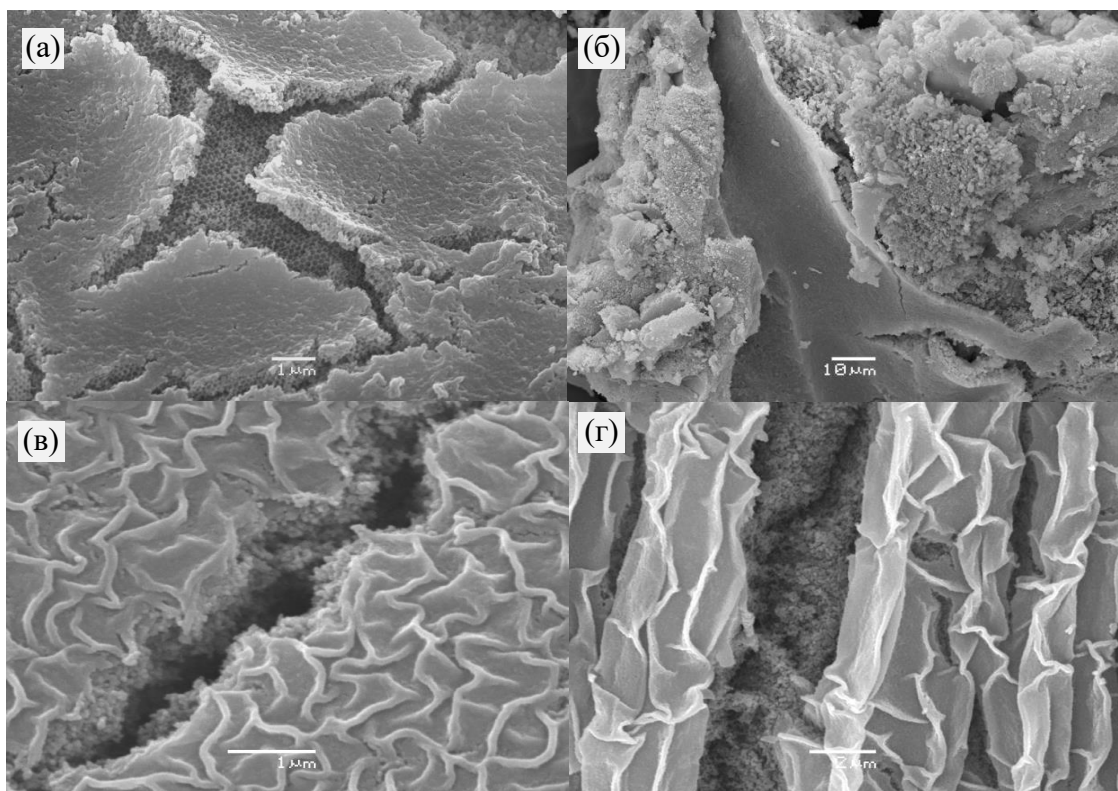


Рисунок 42 – Снимки СЭМ макропористых оксидов  $ZrO_2$  T1 и T2 (а,б) и  $TiO_2$  T1 и T2 (в,г), полученных в условиях избытка пропиточной жидкости

Поскольку концентрированные изопрпоксиды и в особенности пропоксиды Zr и Ti являются весьма вязкими жидкостями, непригодными для пропитки, возникает необходимость их разбавления изопропанолом. Соотношение алкоксид/ $iPrOH$ , определяет толщину стенок получаемого материала: на примере изопрпоксидов титана и циркония показано, что толщина самых узких стенок неорганического каркаса падает от 50-65 нм до 15-20 нм при уменьшении доли алкоксида в пропиточном растворе от 60 до 25 об. % (Рисунок 43).

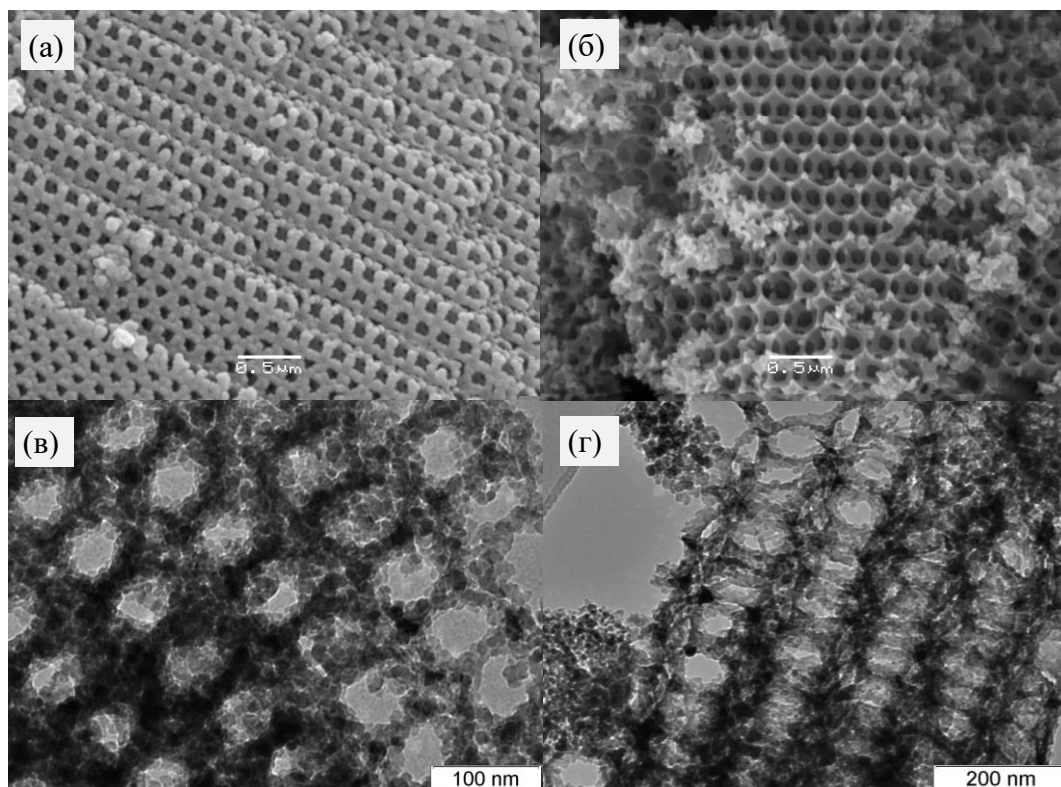


Рисунок 43 – Снимки электронной микроскопии образца  $ZrO_2$  T3, полученного при объемном соотношении  $Zr(O^iPr)_4/iPrOH$  1:0,7 (а), и  $TiO_2$  T3 T4 T5, полученных при объемном соотношении  $Ti(O^iPr)_4/iPrOH$  1:1 (б), 1:2 (в) и 1:3 (г)

В случае пропоксидов Zr и Ti вопрос разбавления стоит особенно остро, поскольку такие алкоксиды имеют тенденцию к образованию ди-, три- и тетрамеров, существенно повышающих вязкость жидкости [238]. По этой причине при капиллярной пропитке темплата 50 об.% раствором пропоксида титана не наблюдается образования упорядоченной макропористой текстуры (Рисунок 42, в). При этом высокие степени разбавления неабсолютизированным спиртом (> 60 об.%) способствуют преждевременному гидролизу пропоксида, который, как известно, имеет более высокую скорость превращения в соответствии с рядом  $Me(OEt)_4 > Me(OPr)_4 > Me(O^iPr)_4 > Me(OBu)_4$  [239]. Алкоксиды титана считаются более чувствительными к влажности материала за счет более высоких скоростей гидролиза в сравнении с аналогичными алкоксидами циркония [240].

Добавление небольших количеств кислоты (1,5 мол.% по отношению к Ti) позволяет значительно улучшить устойчивость спиртовых растворов алкоксидов титана к спонтанному гидролизу на воздухе. Полученные растворы способны оставаться прозрачными в течение нескольких часов, чего вполне достаточно для равномерного проникновения предшественника во все пустоты КК. Для определения оптимального способа введения предшественника были проведены эксперименты по капиллярной и диффузионной пропитке ПС темплата, когда

порошок микросфер был предварительно пропитан небольшим количеством изопропанола (0,25 мл/г темплата). Снимки СЭМ образца, приготовленного пропиткой сухого темплата, показывают образование более упорядоченного обратного опала, в то время как материал, полученный диффузионной пропиткой, имеет более дефектную структуру (Рисунок 44). Причина образования менее совершенной макропористой «сетки» в последнем случае, скорее всего, лежит в частичном искажении и даже разрушении упорядоченной структуры коллоидного кристалла при контакте со спиртом в процессе предварительной пропитки.

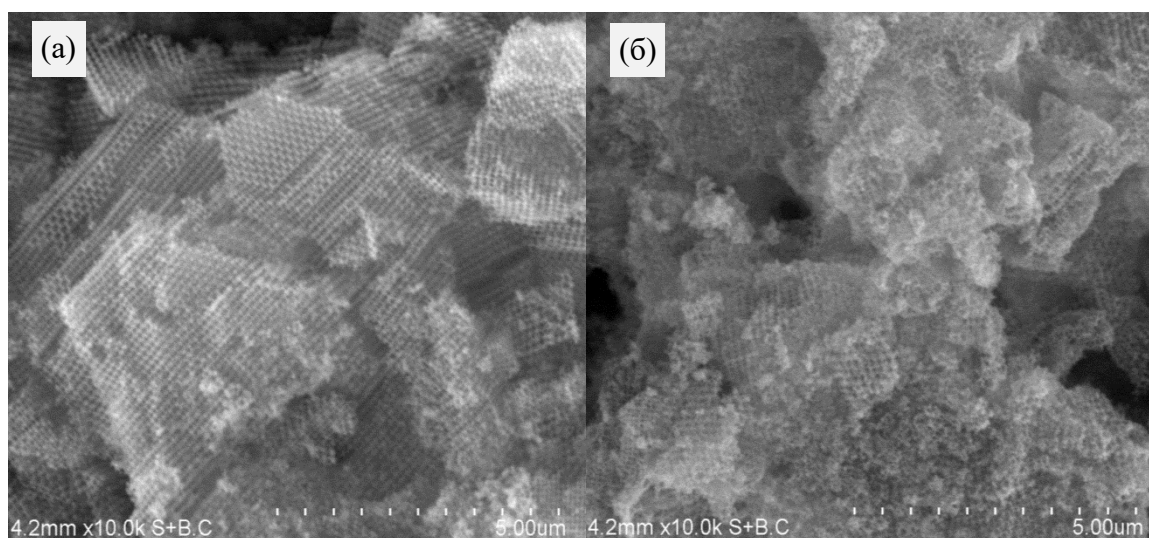


Рисунок 44 – Снимки СЭМ макропористых образцов  $\text{TiO}_2$  Т6 и Т7, полученных методом капиллярной (а) и диффузионной (б) пропитки темплата

Превращение алкоксидов в гидратированный (хотя бы частично) каркас в составе композита является одним из ключевых факторов получения макропористой структуры. Экспериментально выявлено, что термообработка массивных образцов алкоксидов циркония и титана без предварительного гидролиза приводит к образованию плотной непористой фазы оксида с большим количеством кокса, от которого чрезвычайно тяжело избавиться даже при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ .

Для решения этой проблемы предложено помещать пропитанный КК в эксикатор с насыщенными парами водно-этанольной смеси (1:1) на несколько часов для более полного протекания гидролиза. Образцы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , полученные данным способом, показывают высокоупорядоченную макропористую структуру по всему объему материала (Рисунок 45).

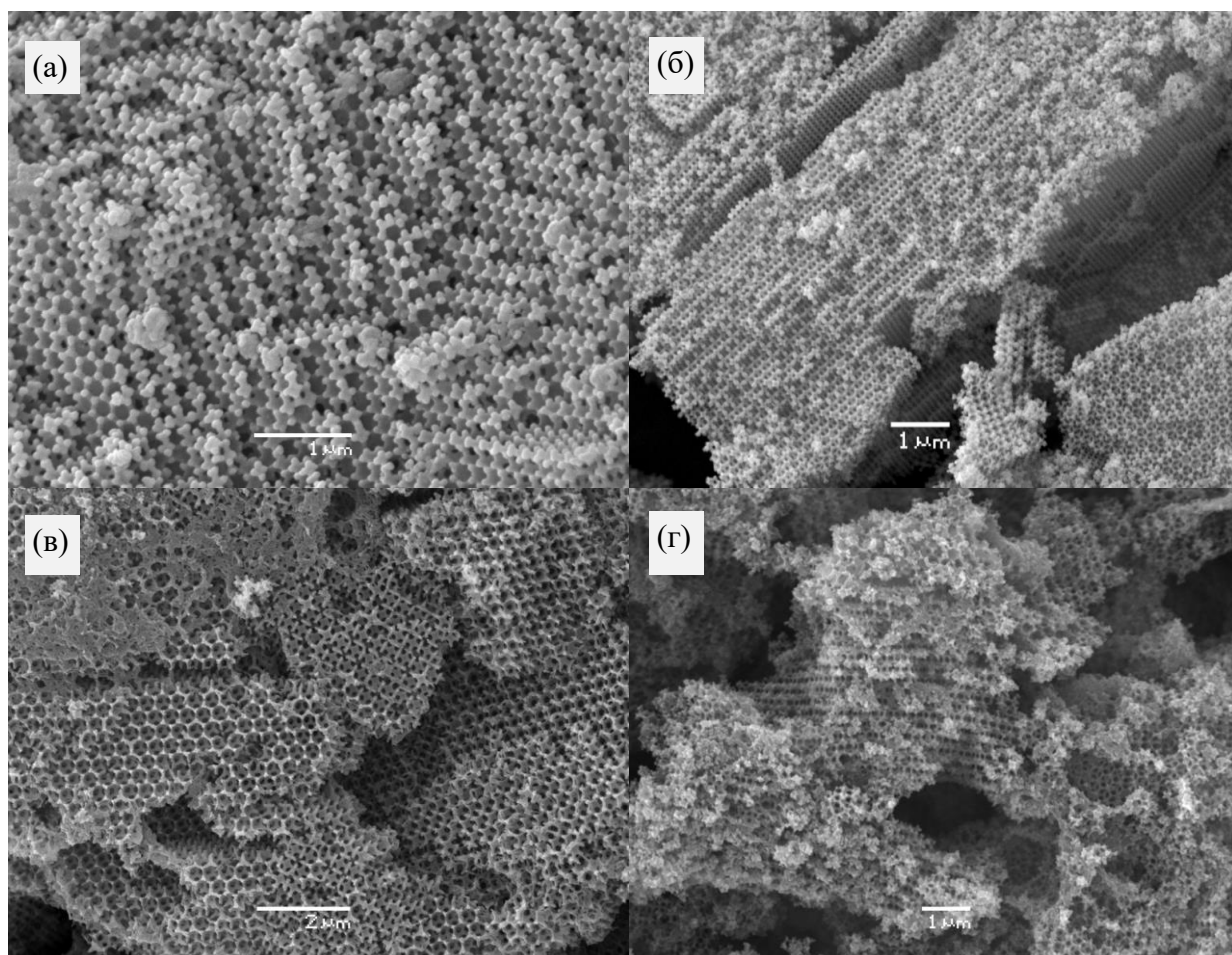


Рисунок 45 – Снимки СЭМ образцов макропористых  $ZrO_2$  T4 и T5 (а,б) и  $TiO_2$  T8 и T9 (в,г), полученных в условиях «старения» композита во влажной атмосфере

Таким образом, ключевыми требованиями к использованию алкоксидов металлов на стадии пропитки КК являются относительная стабильность и невысокая вязкость растворов, обеспечивающие однородное распределение предшественника по объему темплата. Также важно соблюдать ограничение по влагоемкости коллоидного кристалла и, по возможности, осуществлять своевременный гидролиз предшественника для образования более прочного неорганического каркаса перед термообработкой.

### **Использование солей металлов в качестве предшественника**

Использование солей металлов в качестве предшественников упорядоченных макропористых оксидов является очень заманчивой перспективой по сравнению с алкоксидами ввиду их большей доступности и простоты в обращении. Обратные опалы из перовскитов, двойных слоистых гидроксидов и смешанных оксидов, построенные с использованием хлоридов, нитратов, ацетатов металлов, нередко встречаются в литературе [241], однако и эта технология имеет свои нюансы. Во-первых, искомая соль металла должна иметь достаточно

высокую растворимость в водно-спиртовых растворах, чтобы иметь возможность вводить требуемое количество предшественника в КК в одну стадию. Во-вторых, многие гигроскопичные соли, коими являются большинство нитратов и хлоридов переходных и редкоземельных металлов, при температуре менее  $150^{\circ}\text{C}$  начинают терять гидратную воду, которая приводит к некоторому растворению структуры, внешне напоминающему плавление. Поэтому такие соли часто переводят в гидроксиды, гидратированные оксиды, карбонаты, цитраты и оксалаты с более высокой температурой фазовых превращений ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) путем постобработки пропитанного КК соответствующими реагентами. Нетрудно догадаться, что таким способом сложно полностью перевести весь предшественник в требуемую форму, а также в достаточной мере избавиться от примесных анионов ввиду очевидных диффузионных ограничений внутри КК. По этой причине эта методика эффективно работает на маленьких нагрузках реагентов ( $\sim 1$  г темплата [242]) и для синтеза пленок электродов [243], но непригодна для производства больших количеств катализаторов и сорбентов.

К примеру, в данной работе была предпринята попытка реализовать вышеописанную методику для приготовления большего количества макропористого оксида олова ( $\sim 7$  г) путем гидролиза  $\text{SnCl}_4$  в присутствии 25 вес.% водной суспензии ПС микросфер<sup>1</sup> (Рисунок 47).

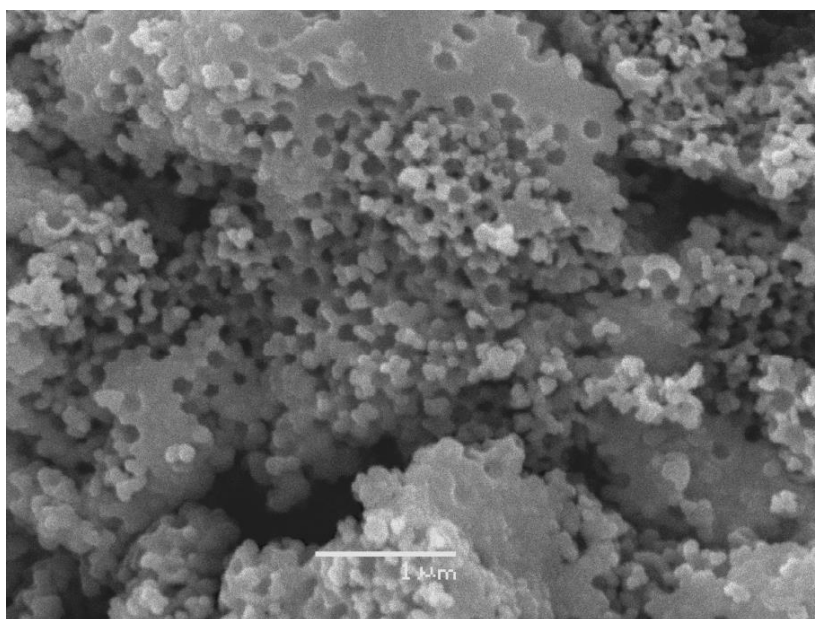


Рисунок 46 – Снимок СЭМ макропористого  $\text{SnO}_2$  T1, полученного гидролизом  $\text{SnCl}_4$  в присутствии 25 вес.% водной суспензии ПС микросфер

---

<sup>1</sup> Небольшое количество темплата по отношению к предшественнику было выбрано исходя из требований невысокой пористости и высокой электропроводности получаемого электродного материала.

Согласно РФЭС, спустя три цикла промываний композита от примесных ионов на поверхности конечного макропористого  $\text{SnO}_2$  содержится до 8 ат.% хлоридов, что делает носитель непригодным для дальнейшего нанесения благородных металлов (Приложение 16). Можно предположить, что в случае использования полноценного коллоидного кристалла процедура избавления от примесных ионов будет еще более трудоемкой.

Растворимые оксалаты металлов являются довольно популярными источниками для создания высокоупорядоченных структур по двум причинам: достаточно высокая температура разложения ( $> 300^\circ\text{C}$ ) и отсутствие каких-либо примесей в полученном оксиде. В данной работе была исследована возможность приготовления макропористого оксида алюминия методом пропитки КК водно-спиртовым раствором оксалата алюминия. Использование такого предшественника позволяет добиться достаточно однородной пропитки КК, благодаря которой формируется неорганический каркас с устойчивыми стенками толщиной 30-40 нм без образования примесной «корочковой» фазы (Рисунок 47 а). В образце также встречаются неупорядоченные области с отсутствием дальнего порядка, которые, впрочем, имеют хорошо очерченные контуры сферических полостей (Рисунок 47 б). Отсутствие заметных признаков разрушения стенок каркаса свидетельствует о том, что причина такой нерегулярной структуры кроется, скорее всего, в неупорядоченности некоторых участков исходного коллоидного кристалла, который был получен простым высушиванием полимерного латекса.

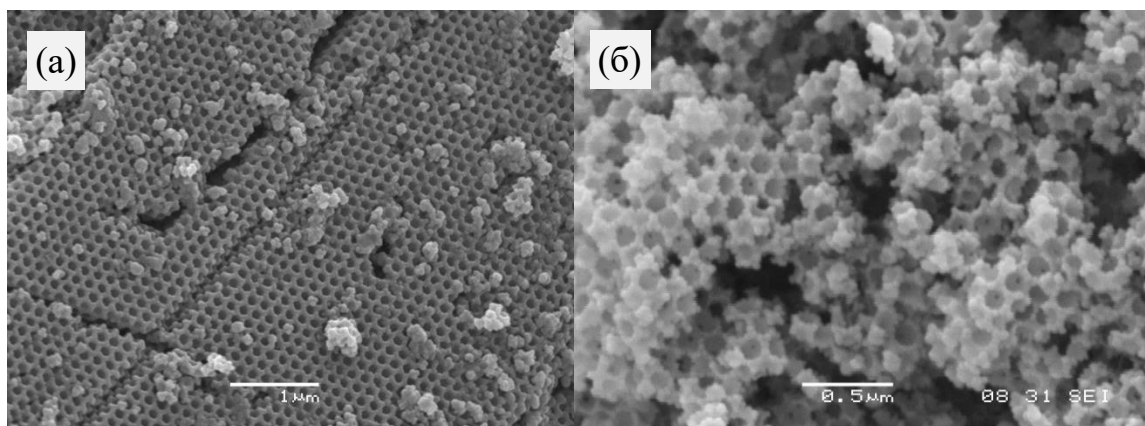


Рисунок 47 – Снимки СЭМ макропористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного пропиткой КК раствором оксалата алюминия

#### 4.1.3. Влияние условий удаления темплата

Удаление полимерного темплата является наиболее важной стадией приготовления упорядоченных макропористых оксидов. Различают два способа обработки композита для создания микросферических полостей – выжигание и экстракция органическими растворителями.

Экстрагирование темплата, как правило, используют в случае термически нестабильных предшественников для получения высокоупорядоченных фотонных кристаллов. Для этого небольшую навеску композита помещают в органический растворитель (толуол, бензол и смеси ТГФ с ацетоном) и проводят многократную экстракцию при комнатной или повышенной температуре. Чтобы полностью избавиться от полимера, требуется не менее трех процедур с минимум десятикратным избытком растворителя. В настоящей работе данный способ оказался непригодным для обработки больших количеств композита ввиду его трудоемкости и больших расходов растворителей. Тем не менее, экстрагирование может быть успешно применено для получения тонких пленок оксидов, нестабильных при температурах выше 400 °С.

Термический метод наиболее прост в использовании, однако требует тщательного подбора условий, обеспечивающих полное выгорание полимера без разрушения неорганического каркаса. Согласно литературным источникам, при нагревании выше 95-110°С микросферы из ПС и ПММА начинают размягчаться, затем происходит плавление и возгорание полимера при температуре 250-300 °С [243]. Горение представляет собой совокупность сложных процессов, включающих деполимеризацию, выделение мономера, продуктов его неполного окисления, сопутствующих газов CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а также большого количества тепла. По термодинамическим оценкам, теплота полного сгорания полимера для ПС составляет 42 МДж/кг, а для ПММА – 27 МДж/кг. Согласно данным ТГА<sup>1</sup>, ПС темплат начинает активно терять массу при температуре > 300 °С и заканчивает горение до 450 °С, причем в течение всего процесса имеют место побочные реакции поликонденсации ароматического мономера с образованием кокса, выгорающего при температуре 550-600 °С (Рисунок 48, Приложение 17). Потеря массы ПММА происходит в диапазоне более низких температур 250-420 °С за счет большего вклада реакций деполимеризации и в меньшей степени сопровождается образованием кокса.

---

<sup>1</sup> К сожалению, интенсивное возгорание образцов не позволяет точно фиксировать тепловые эффекты протекающих реакций, но позволяет достаточно надежно определить диапазоны выгорания полимеров.

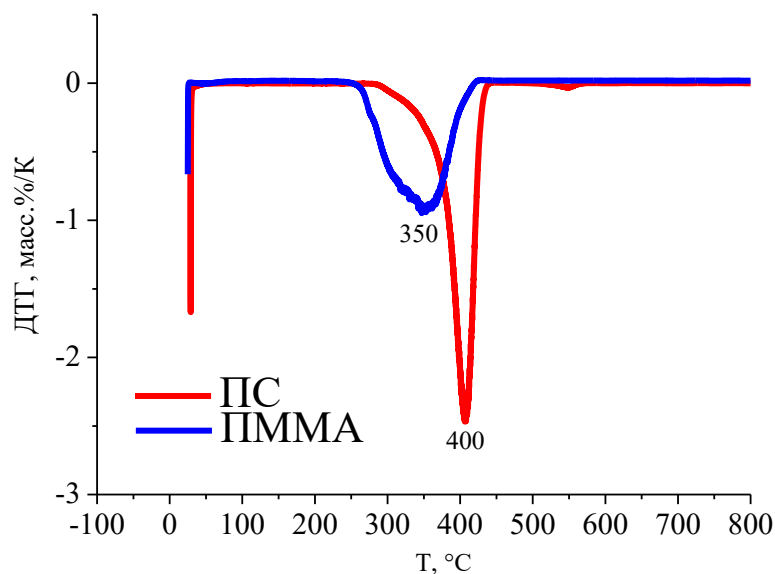


Рисунок 48 – Данные дифференциального термогравиметрического анализа ПС и ПММА темплатов

Хотя метод ТГА дает весьма ценную информацию о характере горения темплата, условия прокаливания в процессе измерения далеки от реальных условий в муфельной печи. С помощью термопары, встроенной в тигель с образцом, было показано, что при нагревании в муфеле 20 г ПС коллоидных кристаллов со скоростью 3 °С/мин действительная температура существенно отличается от программируемого значения. До горения полимера, в диапазоне 150-200 °С, температура в тигле меньше заданной примерно на 100 °С за счет температурных градиентов печи и эндотермической реакции плавления. Дальнейший нагрев до 350-400 °С запускает эндотермическую деполимеризацию и экзотермические реакции окисления и конденсации, в связи с чем разрыв между реальной и заданной температурой сокращается до 50 °С. После начала горения термопара может показывать превышение программной температуры на 100-200 °С. Таким образом, при горении достаточно большого количества темплата в замкнутом пространстве объемом 15-18 л выделяется большое количество газов, уменьшающих парциальное давление кислорода в камере (процесс идет при постоянном давлении), и тепла, приводящего к локальным перегревам. Безусловно, вышеописанные процессы оказывают влияние на фазовые и текстурные характеристики получаемых оксидов, а также на воспроизводимость методики в целом. По этой причине масштабирование производства макропористых оксидов темплатным методом, в общем случае, требует особой конструкции печи для прокаливания, представляющей собой проточный реактор с эффективным отводом



тепла и дымовых газов. В лабораторных условиях для более эффективного прокаливания необходимо использовать невысокую скорость нагрева  $\leq 3$  °С/мин, невысокие и широкие тигли с тонким слоем порошка не более 1 см и инертный разбавитель типа кварцевых шариков для более интенсивного отвода тепла.

Выбор оптимального температурного режима прокаливания композита должен определяться исходя из температуры фазовых превращений предшественника. Неорганический каркас всех обсуждаемых в работе композитов представляет собой аморфную фазу, которая претерпевает кристаллизацию в процессе термообработки. Согласно данным дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 49, Приложение 17), негидролизованые предшественники  $\text{SnCl}_2$  претерпевают плавление и значительную трансформацию структуры в температурном диапазоне 100-150°С, что делает невозможным образование системы макропор из-за параллельного плавления темплата. Кристаллизация продуктов окисления хлорида олова, по-видимому, происходит в широком диапазоне температур от 200 до 400°С, а фазовые превращения – при температурах 400-600°С [244]. Частично гидролизованные алкоксиды циркония и титана претерпевают заметное разложение до температуры начала выгорания темплата 300°С, которое сопровождается более чем десятикратным уменьшением молярного объема, что, безусловно, неблагоприятно сказывается на макропористой структуре конечного материала. Кристаллизация  $\text{ZrO}_2$  в тетрагональную фазу происходит до 400°С, что, в целом, согласуется литературными данными [245], а частичное превращение в моноклинную фазу имеет место при температуре около 450°С. Кристаллизация тетрагональной модификации исследуемых образцов  $\text{TiO}_2$  происходит в диапазоне 300-400°С, а переход в фазу рутила начинает осуществляться в области 500°С [246]. Оксалат алюминия при температуре около 130°С теряет слабосвязанную гидратную воду, частично разлагается, и, наконец, полностью трансформируется в соответствующий оксид при температуре выгорания темплата 350-400°С, после чего наблюдаются фазовые превращения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вплоть до температуры 600°С [247]. По всей вероятности, удаление гидратной воды не приводит к наблюдаемому в случае хлорида олова «плавлению» неорганического каркаса благодаря существенно меньшей растворимости оксалатов алюминия в воде, а частичное разложение до 300°С не играет критической роли ввиду относительно небольшого уменьшения молярного объема.

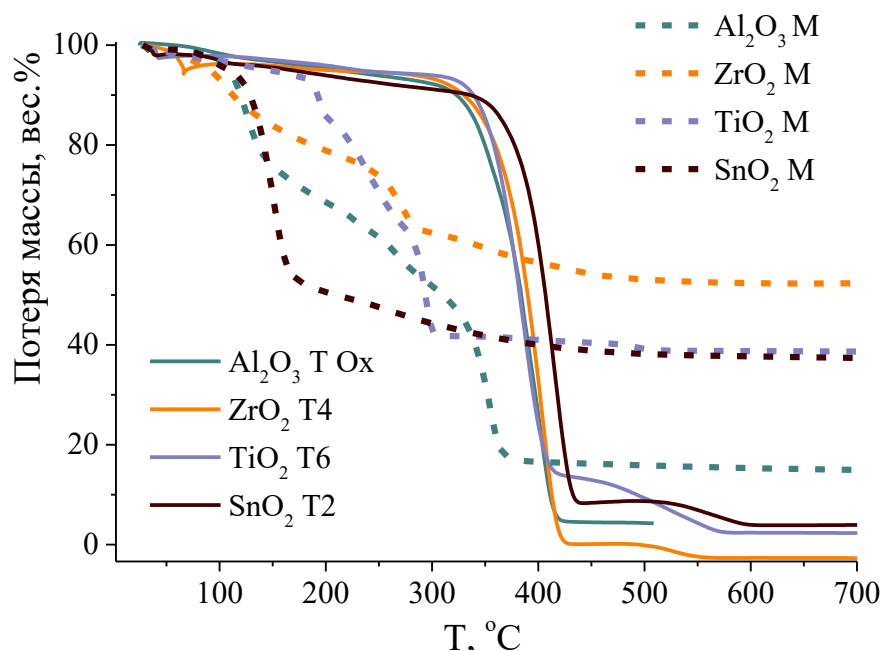


Рисунок 49 – Данные термогравиметрического анализа предшественников для получения мезопористых оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> M, ZrO<sub>2</sub> M, TiO<sub>2</sub> M, SnO<sub>2</sub> M и их композитов с темплатом для получения иерархических Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T Ox, ZrO<sub>2</sub> T4, TiO<sub>2</sub> T6, SnO<sub>2</sub> T2

Температура выгорания темплата в различных композитах с ПС близка к таковой для чистого полимера, однако несколько различается в пределах 10-30°C. Во всех образцах также наблюдается образование небольшого количества характерного для ПС коксового остатка (2-10 вес.%), выгорающего при температурах 550-600°C.

Таким образом, стабильный неорганический каркас должен быть сформирован до температуры плавления темплата, во избежание коллапса макропористой структуры. Фазовые превращения с небольшим изменением молярного объема твердого каркаса при температуре выгорания темплата, по-видимому, не сопровождаются разрушением структуры. Снимки СЭМ подтверждают, что из композитов, полученных в случае термически нестабильных предшественников, формируются оксиды с весьма причудливой формой макроскопических агрегатов, однако не имеющие регулярной макропористой текстуры (Рисунок 50). Композиты, стенки которых состоят из гидроксидов (гидратированных оксидов) и оксалатов, сохраняют форму неорганического каркаса, хотя и с уменьшением в объеме, сопровождающимся 10-30% сужением макропор (Рисунок 44, Рисунок 45, Рисунок 47).

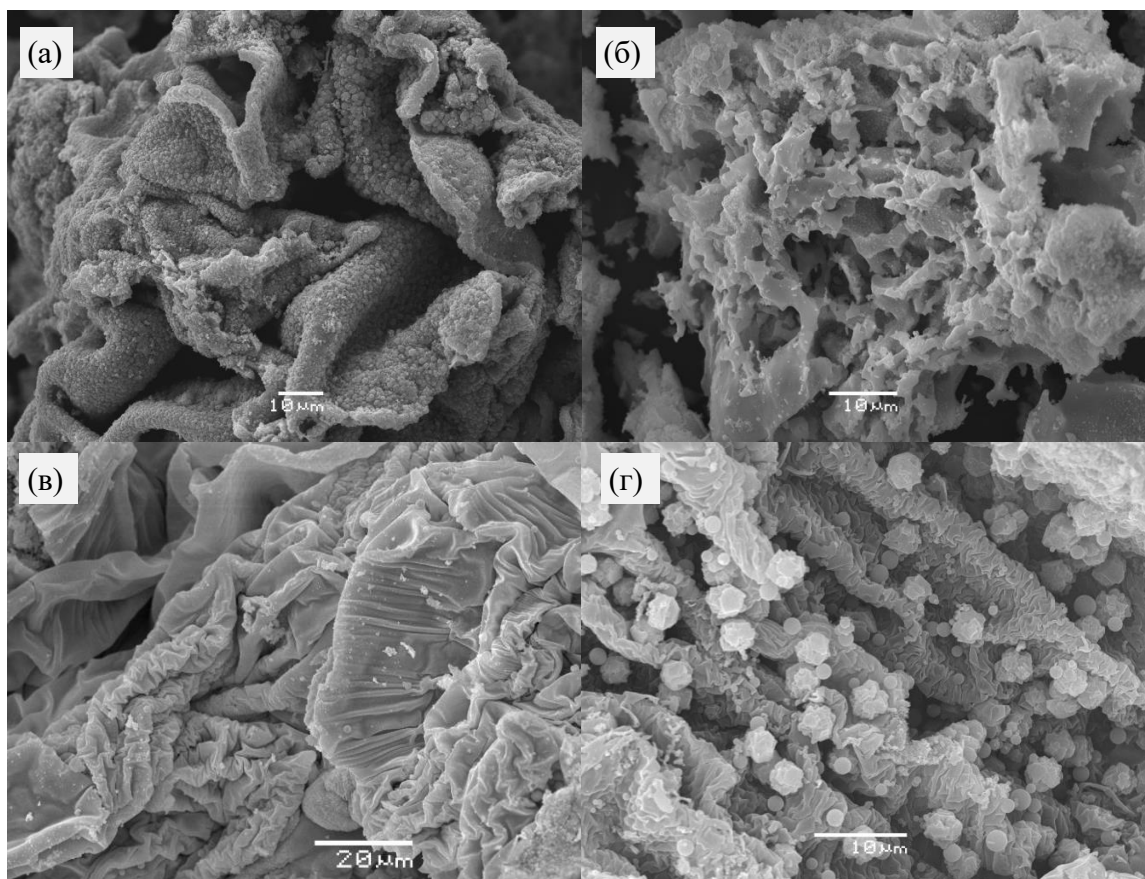


Рисунок 50 – Снимки СЭМ SnO<sub>2</sub> T2 (а), полученного из SnCl<sub>2</sub>; LaFeO<sub>3</sub> T (б), полученного из нитратных предшественников; ZrO<sub>2</sub> T6 (в) и TiO<sub>2</sub> T10 (г), полученных из негидролизированных алкоксидов

Выгорание темплата зачастую сопровождается отложением 0,5-20 вес.% конденсированных ароматических соединений на поверхности оксида [241]. Этому могут способствовать такие факторы как локальные перегревы, недостаток кислорода в атмосфере печи, кислотные поверхностные центры материала, которые ускоряют реакции коксообразования. Продолжительное прокалывание уже сформированного к этому времени упорядоченного пористого оксида при более высоких температурах 500-650°C приводит к спеканию материала (Рисунок 51).

Исходя из температур плавления оксидов можно предположить, что в процессе продолжительного прокалывания оксиды металлов должны быть подвержены спеканию в следующем порядке: SnO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub>. Начало температуры спекания можно приблизительно оценить из эмпирического правила Таммана, согласно которому подвижность атомов и дефектов оксидов металлов возрастает при  $T_{\text{Тамм}} \approx \theta T_{\text{пл}}$ , где  $\theta$  – коэффициент, зависящий от энергии кристаллической решетки оксида и лежащий в пределах 0,5-0,8 [248]. В большинстве полученных 3D-упорядоченных структурах размеры частиц оксида в составе

стенок каркаса не превышают 10-20 нм, что накладывает размерные эффекты на подвижность атомов в их решетке и еще больше способствует спеканию. Однако, согласно проведенным термодинамическим оценкам, температура Таммана для стенок наименее тугоплавкого оксида олова толщиной 15-20 нм составляет величину порядка 1000°C, что гораздо выше используемой температуры термообработки композитов. Для более тугоплавких оксидов оценка дает еще более высокие значения.

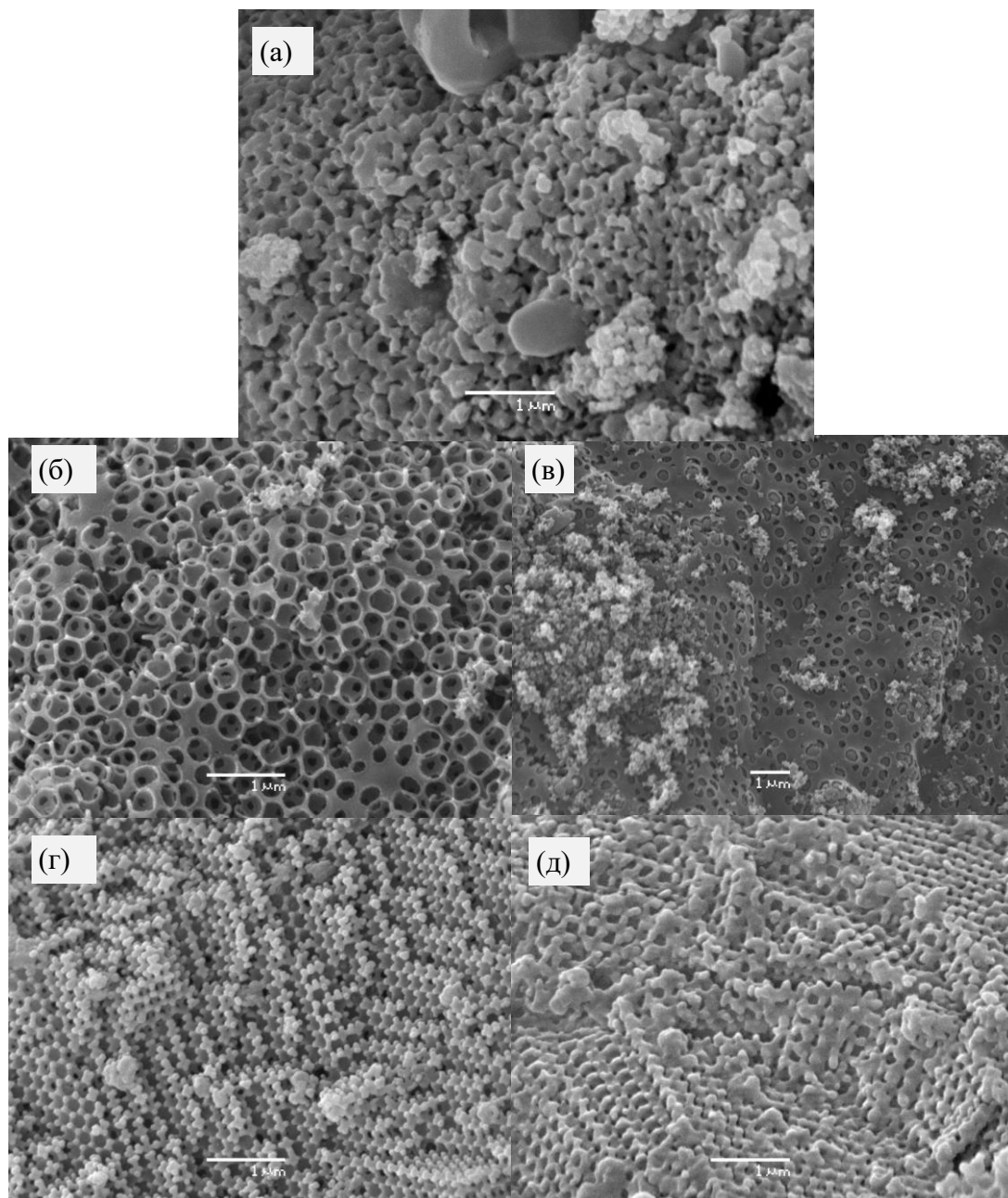


Рисунок 51 – Следы спекания на снимках СЭМ образцов макропористых  $\text{SnO}_2$  Т3 после термообработки при 450 °С (а);  $\text{TiO}_2$  Т11 после термообработки при 450°C (б) и 500 °С (в); и  $\text{ZrO}_2$  Т4 после термообработки при 660°C (г, д)

Тем не менее, экспериментально наблюдается интенсивное спекание оксидов олова и титана при температуре выгорания полистирольного темплата 450-500°C (Рисунок 51 а, б, в). По всей вероятности, продукты выгорания полимера наряду с локальными перегревами увеличивают подвижность атомов в решетке указанных оксидов, возможно, за счет образования дефектов при введении примесных элементов в структуру материала (например, углерода).

В случае  $\text{TiO}_2$  использование ПММА темплата с температурой выгорания до 400°C позволило полностью решить эту проблему и получать высокоупорядоченные структуры (Рисунок 45 в, г). В случае  $\text{SnO}_2$  не удалось применить аналогичный подход, поскольку соли олова приводят к деструкции ПММА темплата на стадии пропитки за счет взаимодействия с эфирными группами. Некоторые следы спекания макропористой структуры были также экспериментально обнаружены при длительном выдерживании макропористого  $\text{ZrO}_2$  в течение 30 ч при 660°C (Рисунок 51 г, д), что также может быть связано с локальными перегревами структуры в процессе горения полимера, а также с увеличением подвижности дефектов в решетке оксида за счет присутствия примесных элементов.

#### **4.1.4. Фазовый состав и текстура иерархически пористых материалов с упорядоченной системой макропор**

Из всего вышесказанного становится очевидно, что наличие темплата оказывает значительное влияние на фазовые и текстурные характеристики конечного материала. Можно выделить два основных фактора, с помощью которых полимерный темплат воздействует на физико-химические характеристики получаемых оксидов: во-первых, это наложение пространственных ограничений на размеры кристаллитов в пустотах КК; во-вторых – особый, более высокотемпературный режим термообработки. Также в составе полимерных микросфер может присутствовать небольшое (< 0,5 вес.%) количество примесей  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $-\text{SO}_4^-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$  от функциональных групп инициатора, которые, в общем случае, способны влиять на кислотно-основные характеристики поверхности, фазовые переходы, электронную проводимость и т.д.

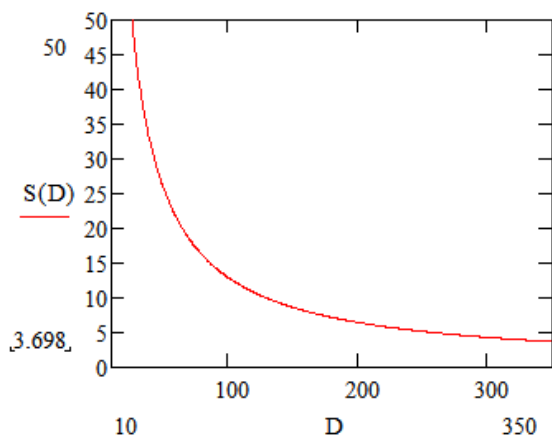
Согласно методу низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$ , величины удельной поверхности для упорядоченных макропористых образцов, полученных из алкоксидов, составляют 50-69  $\text{m}^2/\text{г}$  для  $\text{ZrO}_2$  и 27-99  $\text{m}^2/\text{г}$  для  $\text{TiO}_2$  (Таблица 11, Приложение 18). Схожий диапазон значений также наблюдается и для иерархически пористых  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (

Приложение 19). Удельная поверхность аналогичных непористых образцов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , полученных без темплата, не превышает 12-25  $m^2/g$ . Эта величина находится в соответствии с литературными данными [239][241], согласно которым удельная поверхность указанных материалов, прокаленных при температуре выше  $450^\circ C$ , обычно не превосходит 10-20  $m^2/g$  по причине интенсивного спекания.

Увеличение поверхности темплатных образцов не может быть объяснено простым введением дополнительной системы макропор. Согласно теоретической оценке сверху в приближении плотнейшей упаковки КК, значение удельной поверхности макропор  $S$  ( $m^2/g$ ) вычисляется согласно формуле

$$S = k \frac{6}{\rho D} \quad (12)$$

где  $k$  – геометрический коэффициент упаковки (для плотнейшей упаковки равен 0,74);  $\rho$  – плотность оксида металла,  $g/m^3$ ;  $D$  – диаметр макропор, м (Рисунок 52). Как видно из расчетных данных, удельная поверхность макропор получаемых оксидов не может быть выше 12  $m^2/g$ .



Образец	$S_{\text{макропор}}, m^2/g$	
	D=100 нм	D=250 нм
$Al_2O_3$	12,9	5,2
$TiO_2$	10,5	4,2
$ZrO_2$	7,8	3,1
$SnO_2$	6,4	2,6

Рисунок 52 – Вид зависимости удельной поверхности макропор ( $m^2/g$ ) от диаметра макропор (нм) (а) и расчетные значения удельной поверхности макропор для некоторых оксидов, используемых в данной работе (б)

Превышение этой величины в 5-10 раз однозначно свидетельствует о наличии мезопор, что также хорошо согласуется со значениями общего объема пор образца (Таблица 11).

Известно, что в методиках получения оксидов с развитой мезопористой текстурой немаловажную роль играет введение примесных ионов, в частности – сульфатов, стабилизирующих структуру оксида за счет образования поверхностных соединений, предотвращающих спекание [249]. Принимая во внимание этот факт, можно объяснить двукратное увеличение удельной поверхности темплатных образцов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , полученных с инициатором  $K_2S_2O_8$  или  $(NH_4)_2S_2O_8$ , по сравнению с макропористыми образцами, приготовленными с органическим азо-инициатором. В процессе термообработки некоторая часть сульфатов – продуктов разложения инициатора полимеризации  $K_2S_2O_8$  либо  $(NH_4)_2S_2O_8$  – остается на поверхности оксида и влияет на скорость спекания материала.

Общее количество серы в составе сульфатов для прокаленных темплатных образцов  $ZrO_2$  и  $SnO_2$  варьируется в диапазоне от 0,4-0,5 вес.% по данным методов HCNS и РФЛА-СИ, а содержание на поверхности макропористых оксидов  $TiO_2$  согласно СЭМ-ЭДС обычно составляет 0,1-1,0 ат. %, что находится вблизи пределов обнаружения элемента данными методами (Приложение 20). Также темплатные образцы всегда содержат на поверхности некоторое количество углерода – от 0,35-3,50 ат.%, в зависимости от условий прокалки и используемого предшественника. Примеси серы и углерода несколько изменяют проводимость и структуру энергетических уровней полупроводниковых оксидов, что может как позитивно, так и негативно влиять на каталитическую активность этих образцов [250].

Пустоты КК геометрически ограничивают рост кристаллов образующейся фазы оксида до диаметров тетраэдрических и октаэдрических пустот, равным  $0,225D$  и  $0,441D$ , где  $D$  – диаметра сферической макропоры. Поскольку диаметр макропор в полученных образцах редко превышает 200 нм, размер кристаллитов не должен превосходить 40-80 нм, что и наблюдается на практике (Таблица 11, Приложение 21). В среднем, величина ОКР для полученных макропористых оксидов составляет около 20 нм и соответствует 50-100% толщины стенки неорганического каркаса.

Выгорание полимерного темплата, безусловно, влияет на фазовые превращения в неорганическом каркасе за счет локального перегрева, насыщенной продуктами горения атмосферы и присутствия примесей ионов. Так, при термообработке при  $600^\circ C$  во всех образцах  $ZrO_2$  или  $TiO_2$  помимо низкотемпературной фазы присутствует от 30 до 70% термодинамически стабильной модификации.

Таблица 11 – Текстуры и фазовые параметры некоторых макропористых оксидов, полученных в условиях пропитывания коллоидного кристалла (прочерк означает, что образцы не исследовались)

Материал	Темплат	T, °C	S <sub>N2</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>N2</sub> , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав (ОКР, нм)
ZrO <sub>2</sub> M	нет	620	16	0,01	Моноклинная фаза 99%
ZrO <sub>2</sub> T7	ПС 250 нм K <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	600	50-55	0,10-0,30	Моноклинная фаза 30-70% Тетрагональная фаза 30-70%
ZrO <sub>2</sub> T8	ПС 180 нм K <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	600	69	1,10	Моноклинная фаза 9% Тетрагональная фаза 91%
ZrO <sub>2</sub> T9	ПС 250 нм NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , -CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	600	24	0,1	-
TiO <sub>2</sub> M	нет	570	7-15	0,05-0,09	Анализ 35-87% (60-18) Рутил 13-65% (13-100)
TiO <sub>2</sub> T4	ПС 250 нм K <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	570	99	1,29	Анализ 100% (11)
TiO <sub>2</sub> T12	ПС 250 нм H <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	450	-	-	Анализ 95%, (12) рутил 5% (14)
		500	93	0,43	Анализ 87% (15), рутил 13% (25)
		600	73	0,58	Анализ 50% (24), рутил 50% (49)
TiO <sub>2</sub> T9	ПС 330 нм NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , -CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	600	42	0,30	Анализ 70% (27), рутил 30 % (45)
TiO <sub>2</sub> T8	PMMA 420 нм -C(NH)NH <sub>2</sub>	500	37	0,11	Анализ 87% Рутил 13%
TiO <sub>2</sub> T13-15	PMMA 350, 450, 600 нм NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	500	27-33	0,07-0,09	Анализ 98-99% (16-19)
SnO <sub>2</sub> T1	ПС 250 нм NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , -CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	450	38		100% тетрагональная
SnO <sub>2</sub> T2	ПС 250 нм K <sup>+</sup> , -SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	450	43	0,13	100% тетрагональная (19)



Материал	Темплат	T, °C	S <sub>N2</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>N2</sub> , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав (ОКР, нм)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T Ох	ПС 250 нм NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , -CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	450	65	0,26	-

#### 4.1.5. Пленки упорядоченных макропористых оксидов

Из изложенных выше разделов следует, что получение массивных образцов 3D упорядоченных макропористых оксидов требует тщательного подбора режима термообработки во избежание разрушения и спекания неорганического каркаса. Однако, по удачному стечению обстоятельств, многие области применения 3D упорядоченных оксидов – такие как фотоника, фотокатализ, электрохимия – требуют создания не порошков, а нанесенных тонких пленок указанных материалов. Поскольку в случае тонких пленок затруднения в массо- и теплопереносе при термообработке сведены к минимуму, становится возможным удаление темплата методами экстракции или прокаливанию при низкой температуре до 400-450°C. Это открывает широкие возможности для самых разнообразных предшественников, применение которых было ограничено в случае приготовления массивных образцов – нитратов, хлоридов, ацетатов металлов. Основным требованием к реагенту остается только способность хорошо смачивать и равномерно пропитывать КК.

Эксперименты по созданию и исследованию пленок упорядоченных оксидов не вошли в список задач, поднимаемых в работе, а потому приведены лишь для демонстрации действенности такого подхода (Рисунок 53). В качестве предшественников оксида были выбраны алкоксиды Zr и Ti, а построение коллоидного кристалла осуществляли методами медленного упаривания для экспериментов с Zr(OPr)<sub>4</sub> и «spin-coating» с нанесением на кварцевую подложку в случае Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>.

Пленка из диоксида циркония имеет наибольшую толщину порядка 30 мкм и покрыта «коркой» из непористого оксида, образовавшейся вследствие избытка предшественника при пропитке темплата. Маленький размер полимерных микросфер (150 нм) и высокая концентрация раствора предшественника наряду с высокотемпературным прокаливанием при 600°C привели к образованию частично спекшейся структуры с очень толстыми стенками (около 80 нм) и совсем небольшими пустотами между ними (Рисунок 53 а, б).

Толщину пленок, полученных с помощью метода «spin-coating», можно легко контролировать концентрацией растворов предшественников и количеством стадий нанесения. Пленка TiO<sub>2</sub>, полученная с меньшей концентрацией предшественника и в меньшее количество

стадий, имеет толщину меньше ширины монослоя микросфер и явственные признаки спекания тонких стенок каркаса (Рисунок 53 в, г). Образец, приготовленный многостадийным нанесением с более концентрированным раствором алкоксида, образует пористую пленку толщиной около 1 мкм, покрытую 300 нм «коркой» из непористого оксида. Избыток алкоксида на поверхности пленки при термообработке привел к формированию  $\text{TiO}_2$  с гораздо меньшим молярным объемом, что стало движущей силой для растрескивания образца (Рисунок 53 д, е). Во избежание растрескивания необходимо стремиться к более равновесному режиму сушки, а также подбирать оптимальную вязкость и концентрацию раствора для пропитки КК. Однако, изучение подобных закономерностей не входило в задачи данной работы.

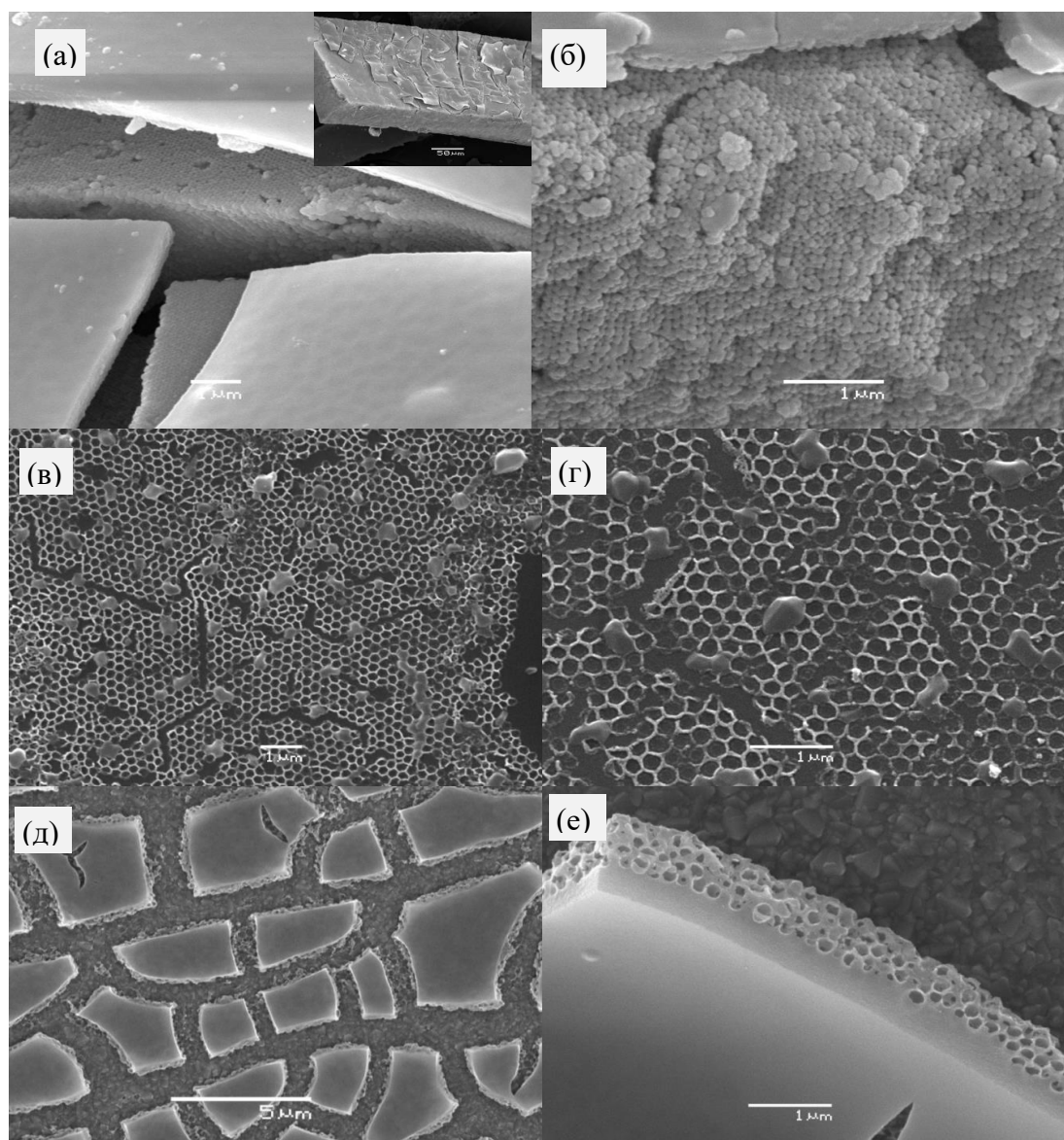


Рисунок 53 – Снимки СЭМ пленок упорядоченных макропористых оксидов  $\text{ZrO}_2$  П (а,б) и  $\text{TiO}_2$  П1 с тонким слоем предшественника (в,г) и  $\text{TiO}_2$  П2 с толстым слоем предшественника (д,е)

## **4.2 Иерархические материалы с неупорядоченной макропористостью**

Темплатный метод приготовления оксидов с неупорядоченной макропористостью выгодно отличается от методики синтеза фотонных кристаллов своей простотой, большей универсальностью по отношению к предшественникам и гораздо меньшей чувствительностью к условиям синтеза.

В данном способе взаимодействие предшественника оксида с темплатом сводится к смешению заданных количеств реагентов с образованием как можно более однородной смеси, которая затем формуется в гранулы и прокаливается. При этом объем и связность полученных макропор задается количеством темплата в исходной смеси, а размер макропор – диаметром полимерных микросфер. Благодаря существенно меньшему содержанию полимера в композите по сравнению с обратными опалами термообработка гранул протекает в более контролируемом режиме и с меньшими перегревами.

### **4.2.1. Способы введения полимерных микросфер в композит**

Для приготовления композита можно смешивать мелкодисперсные порошки предшественника с порошком полимерных микросфер («сухой метод»). Поскольку порошок темплата помимо отдельных микросфер также содержит много фрагментов коллоидного кристалла, полученные в данной технологии макропористые материалы имеют широкое распределение макропор по размерам (Рисунок 54 а,б). Помимо трещин полученные пористые материалы имеют области с упорядоченной системой макропор, которые формируются благодаря пропитыванию фрагментов коллоидного кристалла частично растворенными солями предшественника, в данном случае – нитратом алюминия и наночастицами гидроксида.

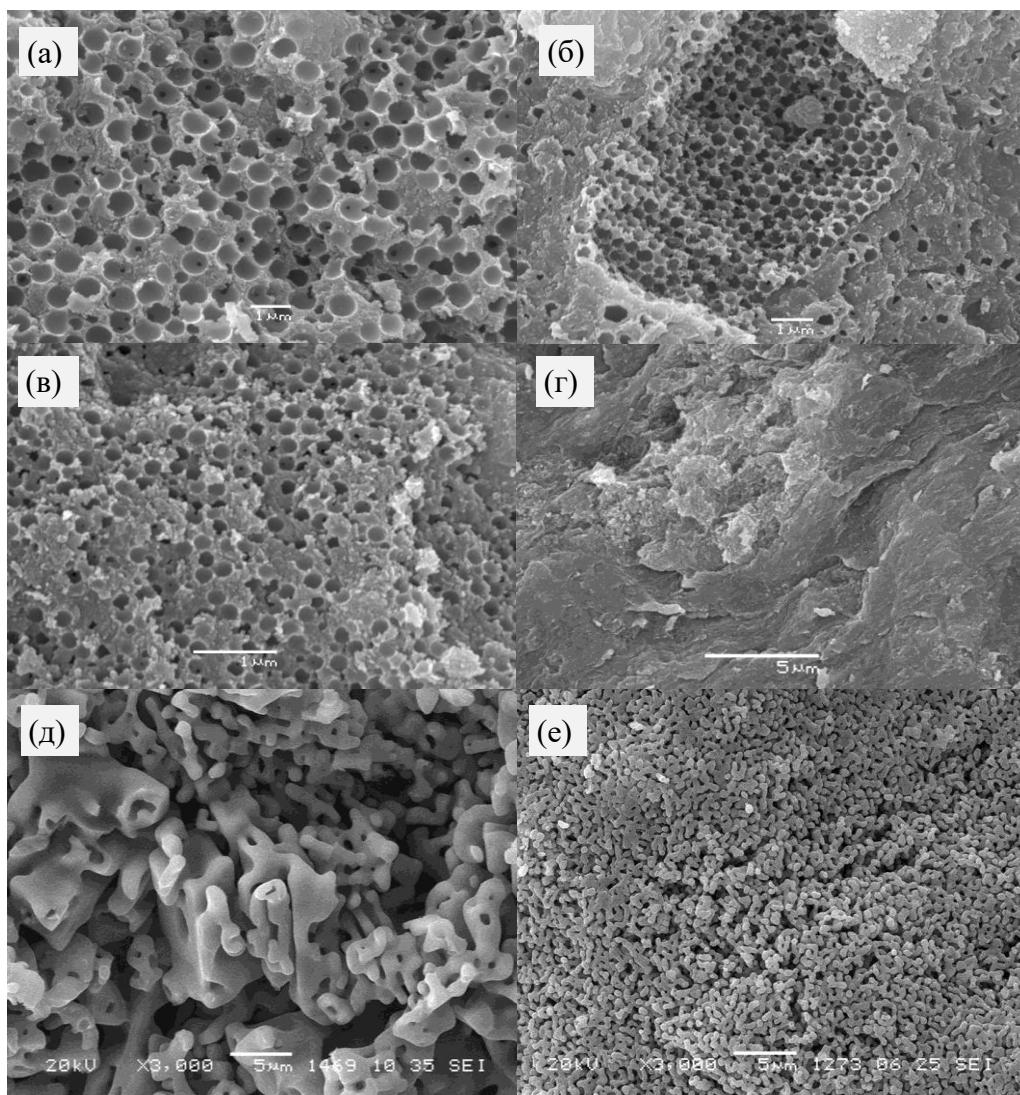


Рисунок 54 – Снимки СЭМ образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных с 20 вес.% темплата в виде порошка ПС 500 нм (а,б), латекса ПС 250 нм (в) и без темплата (г); а также образцов  $\text{CaO}$ , полученных с 40 вес.% порошка ПС 180 нм (д), и приготовленных без темплата (е)

Данные ртутной порометрии свидетельствуют о значительном увеличении объема пор образцов оксида алюминия, кальция, глины и сепиолита до  $0,5-1,6 \text{ см}^3/\text{г}$  в случае 20-50 вес.% загрузки темплата (Рисунок 55). Распределение пор по размерам характеризуется наличием широкого «хвоста» в области 200-10000 нм, который соответствует трещинам и образованным от фрагментов КК крупным макропорам (Рисунок 54 б). Объем и распределение мезопор, судя по всему, остаются неизменными для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо уменьшаются за счет спекания в случае природного алюмосиликата и минерала сепиолита.

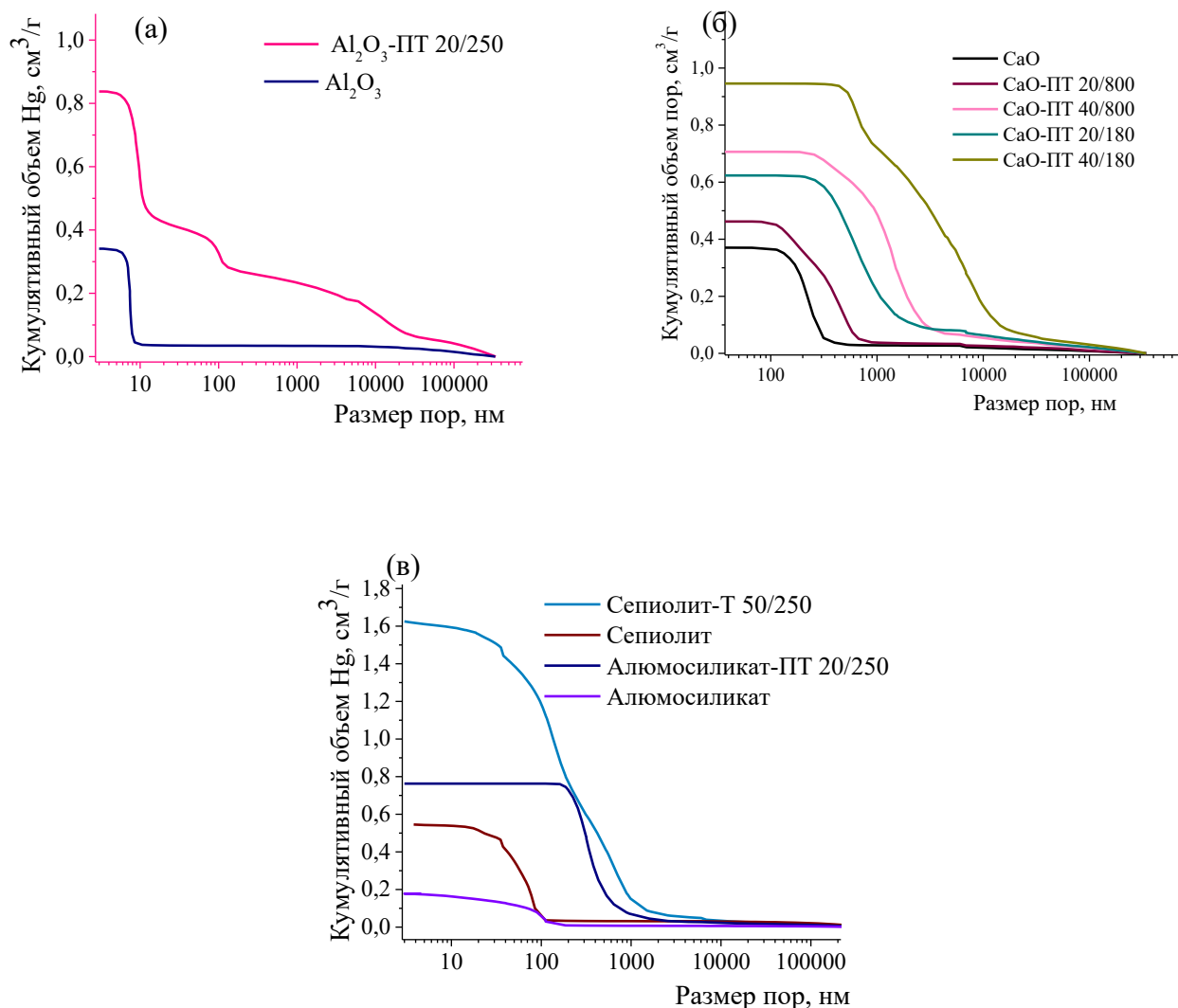


Рисунок 55 – Кривые интрузии ртути для гранулированных материалов, полученных темплатным методом с помощью порошка ПС микросфер: оксид алюминия (а), оксид кальция (б), природные минералы – алюмосиликат и сепиолит (в)

Смешение предшественника с латексом – непосредственным продуктом эмульсионной полимеризации («мокрый метод») – позволяет добиться большей однородности композита. Добавление предшественника, как правило, приводит к потере коллоидной стабильности раствора, быстрой агрегации частиц на заряженной поверхности полимерных микросфер и выпадению осадка, легко отделяющегося декантацией. Далее полученную влажную смесь сушат и так же формируют в гранулы с последующей термообработкой. Согласно СЭМ, приготовленные таким способом материалы имеют более однородную макропористую текстуру (Рисунок 54 в). Из снимков нетрудно заметить, что размер макропор претерпевает 15-30% сжатие в процессе термообработки по отношению к диаметру используемых микросфер.

Чтобы исследовать влияние количества и размера полимерных микросфер на текстуру получаемых материалов, «мокрым методом» был приготовлен ряд оксидов алюминия с различным содержанием ПС темплата (250 нм) и размером микросфер (20 вес.%). Все образцы имеют очень узкое распределение макропор по размерам, которое, впрочем, начинает несколько уширяться в области пор 100-1000 нм для гранул с 40 вес.% ПС за счет перекрытия полостей (Рисунок 56 а). Стоит подчеркнуть, что размер пор 40-100 нм соответствует узким горлам, образовавшимся в местах контактов сферических полостей, а резкий подъем на кривой интрузии при данных размерах – самопроизвольному заполнению ртутью сферических макропор большего размера, наличие которых подтверждается снимками СЭМ.

Как и следовало ожидать, при увеличении содержания темплата от 0 до 40 вес.% в смеси наблюдается монотонное увеличение удельного объема пор с  $0,51 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до  $1,22 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Т } 40/250$ ), которое хорошо согласуется с теоретическим расчетом вклада макропор в общий объем пор. При уменьшении диаметра частиц темплата корреляции становятся менее очевидными: размер мезопористых каналов, соединяющих сферические макропоры увеличивается в ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Т } 20/120 < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Т } 20/250 < \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Т } 20/180$ . По-видимому, для получения более ясной картины в процессе приготовления необходимо учитывать другие факторы, косвенно влияющие на сжатие получаемых макропор, а именно – время агрегации в латексе псевдобемита, используемого в качестве предшественника  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость сушки, влажность и температуру окружающей среды, объем муфельной печи, количество прокаливаемого образца, габариты тигля.

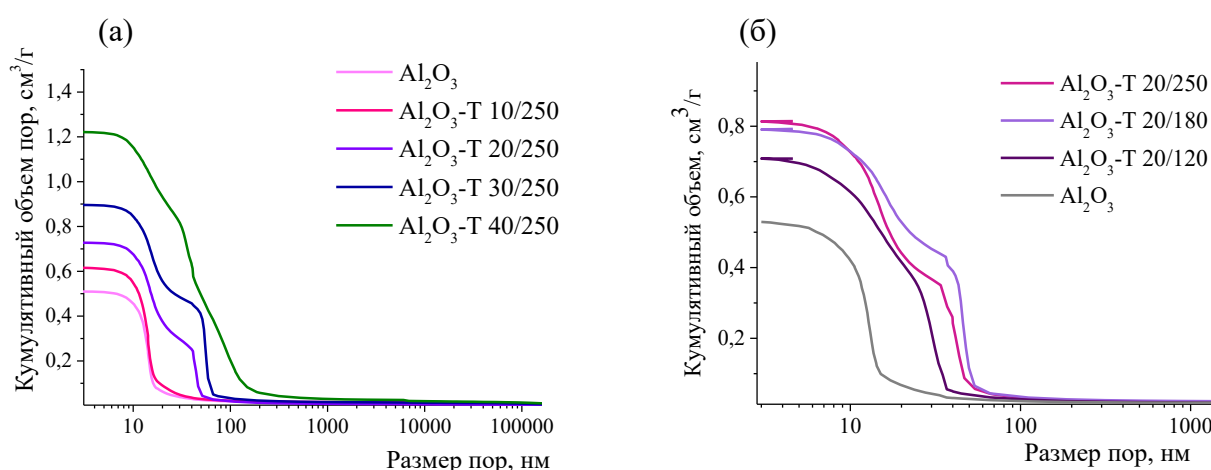


Рисунок 56 – Кривые интрузии ртути для ряда гранулированных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных с различным количеством темплата с диаметром микросфер 250 нм (а) и с 20 вес.% полимерных микросфер различного диаметра (б)

#### 4.2.2. Мезопористая текстура, механическая прочность и фазовый состав иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор

Согласно низкотемпературной адсорбции азота, объем пор идентичен для большинства образцов оксида алюминия, приготовленных с использованием латекса, и, в среднем, составляет около 0,50-0,55 см<sup>3</sup>/г (за исключением образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т С 20/180). Удельная площадь поверхности также практически неизменна и лежит в диапазоне 93-124 м<sup>2</sup>/г. По-видимому, причины небольшого разброса в величине поверхности лежат в небольших отличиях условий приготовления пасты и формования гранул (например, время смешивания темплата с латексом, время сушки пасты на воздухе, влажность и температура окружающей среды и т.д.) (Приложение 22).

Фазовый состав полученных иерархически пористых носителей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлен смесью  $\gamma$ - и  $\delta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером ОКР порядка 5-9 нм, что связано, прежде всего, с достаточно высокой температурой прокаливания 800°C, призванной обеспечить высокую механическую прочность макропористых гранул (Таблица 12). По данным РФА в иерархически пористых образцах не наблюдается увеличения среднего размера кристаллитов за счет спекания даже при увеличении загрузки темплата до 40 вес.% (Приложение 23).

Гранулы из СаО представлены кубической фазой с ОКР более 150 нм и имеют низкую удельную поверхность 1-5 м<sup>2</sup>/г, характерную для подобных материалов. Примечательно, что введение темплата приводит к увеличению среднего размера кристаллитов, по всей вероятности, за счет локальных перегревов во время выгорания полимера.

Образцы природного алюмосиликата и сепиолита имеют невысокую поверхность 13-36 м<sup>2</sup>/г и небольшое количество мезопор с объемом порядка 0,13-0,24 см<sup>3</sup>/г, которые сохраняются в случае макропористого сепиолита и полностью исчезают в образцах макропористой глины за счет вышеупомянутого спекания. Причина такого поведения кроется в составе минерала: прокаленный сепиолит представляет собой смесь оксидов магния, кальция и смешанного силиката Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (см. раздел 5.3.1), частицы которых образуют пористую структуру в области мезопор < 35 нм, которая, впрочем, подвержена изменениям при длительном контакте с СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О.

Таблица 12 – Текстуальные характеристики и фазовый состав оксидов с неупорядоченной системой макропор и их мезопористых и непористых аналогов

Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{пор}^{теор}$ , см <sup>3</sup> /Г	Фазовый состав (ОКР, нм)
$Al_2O_3$						
$Al_2O_3$ 0% ПС	139 121	0,29 0,55	168 179	0,34 0,53		Смесь $\gamma$ -и $\delta$ - $Al_2O_3$ (5-7)
$Al_2O_3$ -ПТ 20/250 из порошка	138	0,36	194	0,84	0,58	
$Al_2O_3$ -Т 20/250 из латекса	304	0,64	205	0,65	0,58	
Ряд $Al_2O_3$ по объему пор (ПС 250 нм)						
$Al_2O_3$	106	0,51	149	0,51	0	$\gamma$ - $Al_2O_3$ (8-9)
$Al_2O_3$ -Т 10/250	112	0,51	179	0,62	0,63	
$Al_2O_3$ -Т 20/250	93	0,51	149	0,73	0,75	
$Al_2O_3$ -Т 30/250	102	0,50	153	0,90	0,87	
$Al_2O_3$ -Т 40/250	113	0,58	174	1,22	0,99	
Ряд $Al_2O_3$ по размеру пор (20 вес.% ПС)						
$Al_2O_3$ -Т 20/250	117	0,55	174	0,81	0,79	$\gamma$ - $Al_2O_3$ (8-9)
$Al_2O_3$ -Т 20/180	111	0,52	140	0,79	0,79	
$Al_2O_3$ -Т 20/120	121	0,50	165	0,71	0,79	
$Al_2O_3$ из разных источников						
$Al_2O_3$ -Т С 20/180	124	0,40	162	0,92	0,79	-
$Al_2O_3$ D (Disperal)	123	0,56	159	0,52	0,52	-
$Al_2O_3$ -Т D 20/250 (Disperal)	103	0,55	171	0,98	0,76	-
СаО из порошкового темплата						
СаО	5	0,01	13	0,38	0,38	Кубическая (152)



Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{пор}^{теор}$ , см <sup>3</sup> /Г	Фазовый состав (ОКР, нм)
СаО-ПТ 20/180	3	0,01	5	0,62	0,62	Кубическая (>200)
СаО-ПТ 40/180	1	0,01	3	0,95	0,86	Кубическая (>200)
СаО-ПТ 20 /800	3	0,01	6	0,46	0,62	Кубическая (166)
СаО-ПТ 40/800	4	0,01	3	0,71	0,86	Кубическая (>200)
Природный алюмосиликат из порошкового темплата						
Алюмосиликат	23	0,13	23	0,18	0,18	-
Алюмосиликат-ПТ 20/250	13	0,15	9	0,76	0,42	-
Сепиолит из латексного темплата						
Сепиолит	25	0,24	34	0,39	0,54	СаО 4%, MgO 55%, Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 41%
	31	0,14	47	0,54		
Сепиолит-Т 50/250	36	0,17	84	1,63	1,14	СаО 4%, MgO 55%, Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 41%

Механическая прочность гранул  $Al_2O_3$  на раздавливание, как и следовало ожидать, падает с 45 кг/см<sup>2</sup> до 10 кг/см<sup>2</sup> при увеличении содержания темплата до 40 вес.%. Гранулы на основе природного алюмосиликата, напротив, показывают крайне высокую прочность 50 кг/см<sup>2</sup> при 20 вес.% содержании темплата. Однако на примере минерала сепиолита показано, что даже при достаточно высокой собственной прочности материала каркаса (55 кг/см<sup>2</sup>) содержание темплата в смеси не должно превышать 40 вес.%. В противном случае получаются чрезвычайно пористые материалы, гранулы которых будут заметно разрушаться при транспортировке и загрузке в реактор.

При прочих равных, прочность  $Al_2O_3$ -Т 20/250, приготовленного из латекса, в 2,5 раза превышает прочность аналогичных гранул, полученных с использованием порошка темплата. Таким образом, методика с использованием латекса позволяет тщательно контролировать эту величину и получать значения, приемлемые для промышленного использования. Гранулы с прочностью более 1-2 МПа (10-20 кгс/см<sup>2</sup>) могут использоваться в качестве промышленных катализаторов в неподвижном слое [251,252]. Образцы с меньшей прочностью, тем не менее, вполне удовлетворяют требованиям эксплуатации гранулированных газовых сорбентов.

Таблица 13 – Прочность на раздавливание цилиндрических гранул оксидов с регулярной макропористостью и их мезопористых аналогов

Образец	по образующей	по торцу
	среднее, кгс/см <sup>2</sup>	среднее, кгс/см <sup>2</sup>
Ряд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по объему пор (ПС 250 нм)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45 50	270 200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 10/250	50	225
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/250	25 35	130 135
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПТ 20/250 (из порошка ПС)	10	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 30/250	20	105
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 40/250	10	45
Ряд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по размеру пор (20 вес.% ПС)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/250	20	80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/180	20	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 20/120	20	90
Ряд по различным предшественникам		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т С 20/180 (СКТБ)	14	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> D (Disperal)	20	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т D 20/300 (Disperal)	10	-
Алюмосиликат	55	-
Алюмосиликат-ПТ 20/250	50	-
Сепиолит	55	-
Сепиолит-Т 50/250	< 10	-

### 4.3 Применение макропористых оксидов

Таким образом, «жесткий» темплатный метод с использованием полимерных микросфер является весьма универсальным способом приготовления макропористых оксидов. Данная технология может быть легко адаптирована как для синтеза высокоупорядоченных пленок со структурой обратного опала для нужд фотоники, фотокатализа и электрохимии, так и для приготовления гранул сорбентов и катализаторов с регулируемой макропористостью и прочностью.

Некоторые из полученных в данной работе материалов с упорядоченной и неупорядоченной макропористой системой были испытаны в различных адсорбционных и каталитических приложениях.

В Лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии Громовым Н. В. были предприняты попытки исследовать активность кислотных катализаторов  $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$  со структурой обратного опала в реакции гидротермальной деполимеризации механоактивированной микрокристаллической целлюлозы со средним размером частиц  $5\pm 4$  мкм (степень кристалличности не более 30% согласно РФА) в автоклаве при температуре 180 °С в инертной атмосфере. Основная идея заключалась в том, чтобы обеспечить эффективную диффузию крупных частично деполимеризованных частиц целлюлозы к внутренней поверхности катализатора. Однако, как показали эксперименты, наблюдаемая скорость процесса лимитируется не скоростью диффузии реагентов, а характерной для такого рода катализаторов низкой скоростью каталитических превращений, и потому больше зависит от кислотных характеристик поверхности.

Ряд фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  со структурой обратного опала был изучен в реакциях фотокаталитического выделения  $\text{H}_2$  из водных растворов  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  и газофазного окисления модельного соединения – ацетона – под видимым светом (450 нм). Согласно литературным данным, структура обратного опала имеет чередующиеся области с различным коэффициентом преломления, что в определенных условиях может приводить к образованию фотонной запрещенной зоны в материале в одном направлении, подобно запрещенной зоне в полупроводниках. Внутри запрещенной зоны скорость распространения видимого света с соответствующей длиной волны равна нулю, а на краях этой зоны фотоны видимого света «замедляются» и, таким образом, увеличивают длину своего оптического пути в материале. Эффект «медленных фотонов», согласно теоретическим оценкам, должен приводить к увеличению скорости фотокаталитических превращений в 1,5-2,5 раза [253]. Фотокаталитические эксперименты, проведенные в Группе фотокатализа на указанных

образцах Козловой Е.А., Куренковой А.Ю. Саньковой Н., не выявили никаких фотонных эффектов в изучаемых реакциях. Причиной тому является отсутствие полноценной фотонной запрещенной зоны в материале, которая очень чувствительна к дефектам структуры обратного опала и углу, под которым излучение падает на фотонный кристалл. Вопреки этому, некоторые макропористые образцы на основе  $\text{TiO}_2$  все же проявляли улучшенную удельную активность в указанных реакциях по сравнению с коммерческими аналогами и образцом сравнения. Скорее всего, это объясняется влиянием на зонную структуру полупроводника примесных атомов серы, азота и углерода, введенных в решетку оксида в процессе приготовления и термообработки композита. Таким образом, темплат может положительно влиять на фотокаталитическую активность образцов за счет косвенных факторов, однако для достижения искомого эффекта «медленных фотонов» необходимо готовить фотокатализатор в виде бездефектной пленки.

Заметный положительный эффект макропористой текстуры был зафиксирован в многочисленных циклах адсорбции/десорбции  $\text{CO}_2$  на  $\text{CaO}$  сорбентах (эксперименты проводил Деревщиков В.С.). Стоит подчеркнуть, что оксид кальция является макропористым материалом со средним размером макропор порядка 100-200 нм. Однако на стадии адсорбции  $\text{CO}_2$  оксид превращается в карбонат с увеличением мольного объема более чем в два раза, что приводит к практически полному зарастанию пористой структуры. Образцы  $\text{CaO}$ , полученные темплатным методом, имеют развитую систему макропор с размером 1-10 мкм и толщиной кристаллических стенок порядка 1 мкм, которая не подвергается полному закупориванию структуры благодаря крупным транспортным каналам (Рисунок 57).

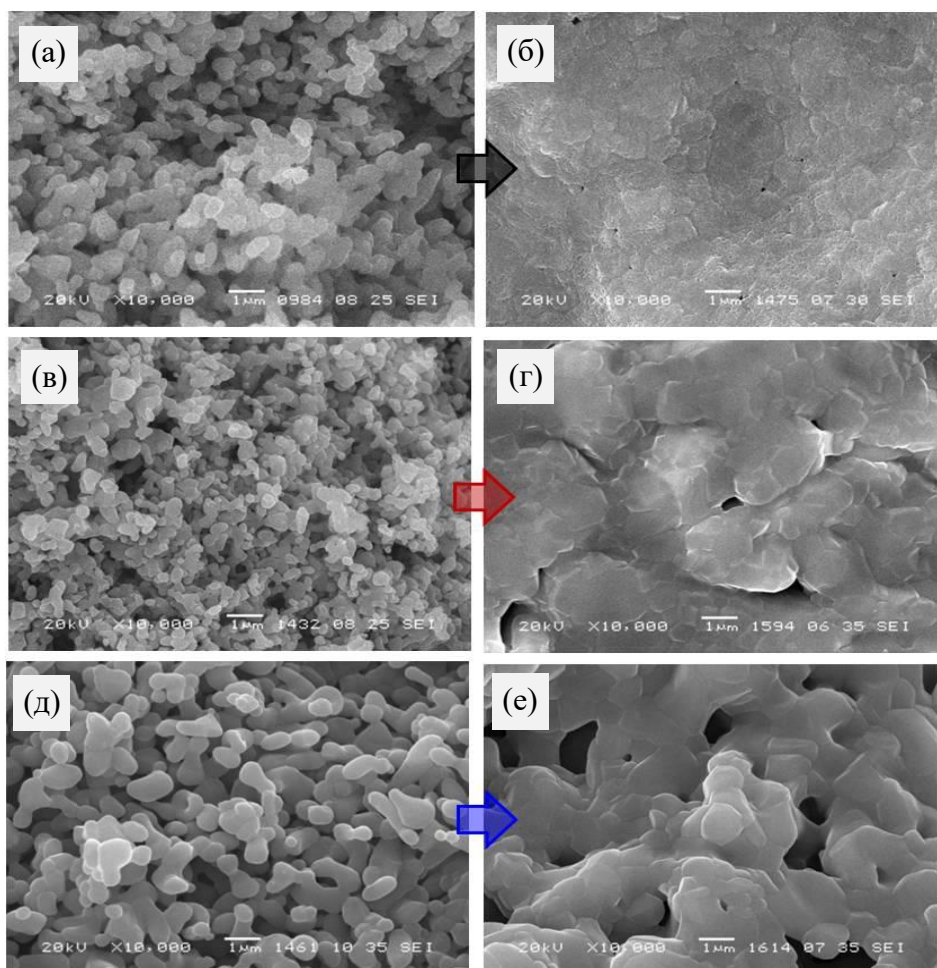


Рисунок 57 – Снимки СЭМ сорбентов до и после адсорбции  $\text{CO}_2$  (1 ч,  $740^\circ\text{C}$ ): CaO 0% ПС (а,б), CaO 20% ПС 800 нм (в,г) и CaO 40% ПС 800 нм (д,е) (Давление  $\text{CO}_2$  33 кПа, скорость потока  $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , общее давление 101 кПа)

Благодаря улучшенной текстуре, такие сорбенты имеют на порядок большую скорость регенерации (т.е. десорбции  $\text{CO}_2$ ) и в 2-3 раза большую емкость за счет большей доступной поверхности. Более крупный размер кристаллитов в стенках макропор предотвращает интенсивное спекание макропористой структуры, что делает темплатные образцы более стабильными по сравнению с обычным CaO после 40 циклов адсорбции/десорбции  $\text{CO}_2$  (Рисунок 58) [228].

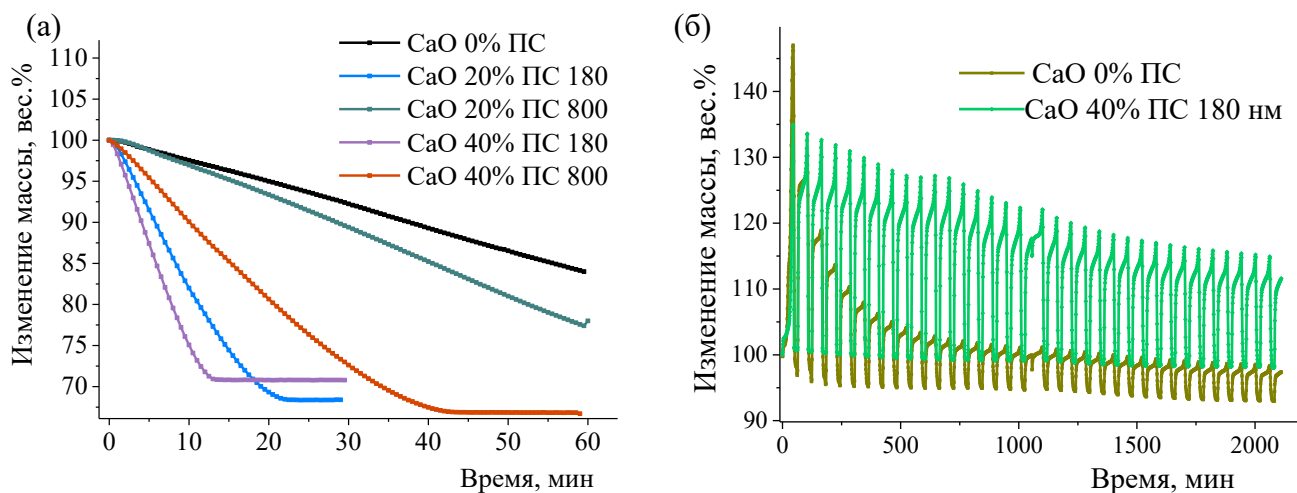


Рисунок 58 – Десорбционная кривая различных образцов сорбентов CaO на 4 цикле адсорбции/десорбции CO<sub>2</sub> (а) и изменение емкости сорбентов за 40 циклов адсорбции/десорбции CO<sub>2</sub> (б)

Дальнейшее исследование указанных сорбентов в проточном реакторе с радиочастотным нагревом подтвердило, что образец CaO 40% ПС 180 с наибольшим объемом пор и толщиной стенок быстрее достигает стационарного режима работы, а также имеет более высокую емкость и большую устойчивость к спеканию по сравнению с образцом CaO 20% ПС 180. Спустя 20 адсорбционно/десорбционных циклов удельная поверхность по БЭТ для первого образца уменьшилась всего на 10%, в то время как для второго сорбента падение  $S_{БЭТ}$  составило почти 50% [229]. Механизм спекания сорбента, судя по всему, связан с присутствием корочковой фазы гидроксида кальция, образующегося при контакте сорбента с воздухом. Согласно данным РФА, в образце CaO 20% ПС 180 до адсорбции присутствовало значительное количество диспергированного гидроксида, что, по-видимому, повлекло за собой существенную перестройку кристаллической структуры сорбента во время экспериментов.

Гранулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с неупорядоченной макропористостью были использованы для приготовления катализаторов гидропереработки тяжелой нефти в неподвижном слое. Каталитические испытания, проведенные Лысыковым А.И., Полухиным А.В. и Паруниным П.Д., выявили значительное снижение диффузионных затруднений в реакциях гидроочистки и гидрокрекинга, а также показали улучшенную стабильность таких катализаторов по отношению к коксообразованию и отложениям металлов. Более подробное описание свойств полученных катализаторов и результатов каталитических экспериментов по нефтепереработке приведено в Главе 5.

## **Глава 5. Гидропереработка тяжелых углеводородов на иерархически пористых катализаторах**

Катализаторы с иерархической текстурой для гидропереработки тяжелых углеводородов впервые были предложены еще в 70х годах прошлого столетия, однако являются актуальной областью исследований и по сей день. Существует немало свидетельств положительного влияния иерархической макро/мезопористой текстуры катализатора на его активность и стабильность в гидропереработке тяжелых углеводородов – теоретические модели [254], данные каталитических экспериментов [188,198,201], а также патенты и статьи с коммерческими макро/мезопористыми катализаторами в качестве объекта изучения [255,256]. В данной работе была поставлена задача проверить наличие диффузионных затруднений в гидропереработке тяжелой нефти в условиях, приближенных к промышленным, и оценить перспективность использования гранул иерархического макро-мезопористого алюминия в качестве носителя для катализаторов указанного процесса.

### **5.1 Изучение влияния диффузионных затруднений в гидропереработке тяжелой нефти**

#### **Свойства исходных катализаторов с CoMoO активным компонентом**

Для исследования доступности активных центров катализатора были приготовлены два образца с активным компонентом в оксидной форме: традиционный CoMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мезопорами 12 нм и иерархический CoMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т, 50% объема пор которого представлено 10 нм мезопорами, а оставшаяся часть – макропорами с широким распределением 200-20000 нм (Приложение 24). Таким образом, оба катализатора имеют схожую мезопористую текстуру, однако различный общий объем пор за счет разного вклада макропор (Таблица 14). Фазовый состав обоих катализаторов представлен смесью δ- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ОКР 5-7 нм и небольшой добавкой CoMoO<sub>4</sub> с ОКР менее 5 нм для мезопористого и около 7 нм для темплатного образцов (Рисунок 60).

Таблица 14 – Текстуры параметры, фазовый и элементный состав несulfидированных CoMo катализаторов гидропереработки тяжелой нефти

Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав	Элементный состав, вес. %					
						Mo			Co		
						АЭС	РФА- СИ	ЭДС	АЭС	РФА- СИ	ЭДС
CoMoO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	0,3	132	0,32	δ- и γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8 нм) следы β-CoMoO <sub>4</sub> (<5 нм)	4,8	4,0	5,4	1,7	2,34	2,9
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 ч	121	0,33	117	0,31	δ- и γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8 нм) β-CoMoO <sub>4</sub> н/о	2,3	3,9	4,1	0,4	3,09	3,0
CoMoO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	126	0,34	126	0,61	δ- и γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 нм) β-CoMoO <sub>4</sub> (7 нм)	10,2	12,4	14,2	3,5	8,01	4,3
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 200 ч	92	0,29	83	0,56	δ- и γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 нм) β-CoMoO <sub>4</sub> (19 нм) <sup>1</sup> (9 нм) <sup>2</sup>	7,5	10,9	5,7	2,3	8,03	5,1

В процессе нанесения CoMo комплекса методом пропитки с 30% избытком влагоемкости иерархический катализатор поглощает примерно в 2 раза больше металлов за счет большего объема пор – до 10,2 вес.% Mo и 3,5 вес.% Co (Таблица 14). Это приводит к тому, что при прокаливании катализатора образуются достаточно крупные 7 нм частицы CoMoO<sub>4</sub>, рефлексы которых отчетливо видны на рентгенограммах (Рисунок 60). Размер частиц в традиционном катализаторе по данным РФА составляет не более 3-5 нм. На снимках ПЭМ обоих катализаторов можно наблюдать частицы активного компонента порядка 0,3-0,5 нм. Согласно проведенной теоретической оценке (Приложение 25), несмотря на меньшую дисперсность, поверхность частиц активного компонента (м<sup>2</sup>/г катализатора) в случае темплатного образца оказывается в 1,5-2 раза выше по сравнению с мезопористым аналогом. Однако это не должно оказывать большого влияния на скорость сульфидирования CoMoO<sub>4</sub>, поскольку в условиях гидропереработки эта величина лимитируется концентрацией сульфидирующего агента, а не акцепторных частиц.

<sup>1</sup> Образец после 72 ч гидропереработки

<sup>2</sup> Образец после 120 ч гидропереработки



## Свойства отработанных катализаторов

Для того, чтобы определить наличие диффузионных затруднений, вышеупомянутые катализаторы испытывали в гидропереработке высокосернистой тяжелой нефти без предварительного сульфидирования. Стоит отметить, что *in situ* сульфидирование катализатора реакционной смесью иногда практикуется в промышленности, если используется сырье с высоким содержанием серы [257].

На снимках ПЭМ иерархического катализатора после гидропереработки встречаются так называемые «серные пакеты» – прожилки, состоящие из слоев сульфидов Co и Mo с межплоскостным расстоянием порядка 6 Å, в то время как на поверхности мезопористого катализатора таких структур не обнаружено (Рисунок 59). Данные энергодисперсионного анализа также свидетельствуют о большой концентрации сульфидов на поверхности темплатного образца и низкой (ниже п/о) – на поверхности мезопористого. Очевидно, высокомолекулярные серосодержащие соединения тяжелой нефти не могут эффективно проникать в 12 нм поры мезопористого катализатора из-за диффузионных затруднений, вследствие чего активные центры остаются недоступными для реагентов

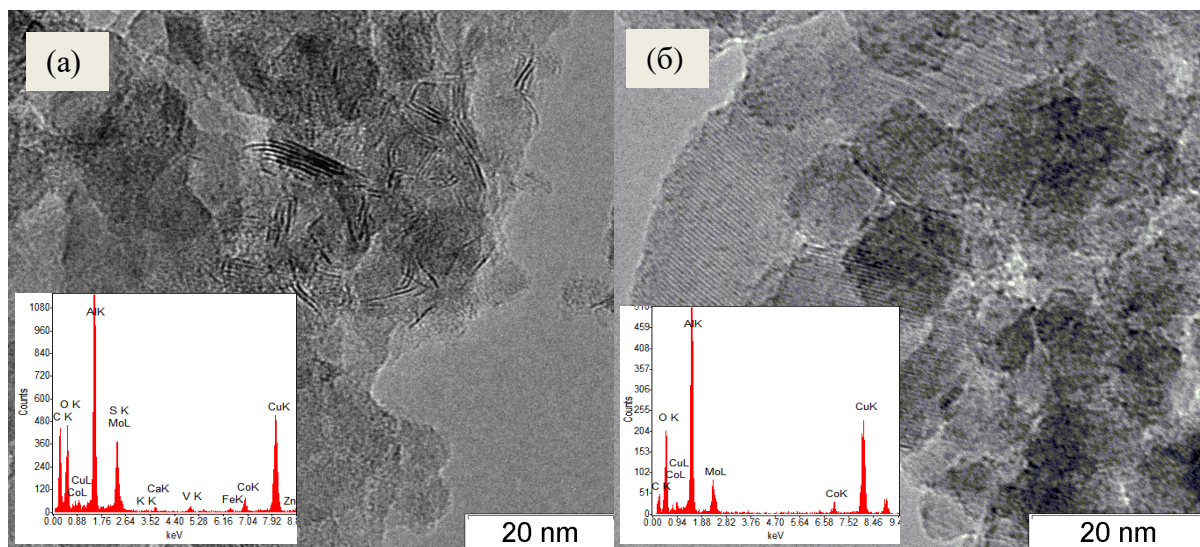


Рисунок 59 – Снимки ПЭМ темплатного (а) и традиционного (б) CoMo катализатора после гидропереработки тяжелой нефти.

Элементный анализ отработанных катализаторов указывает на повышенную активность иерархических катализаторов в ГДМ ванадия и никеля – основных примесных металлов в нефтяном сырье. Их концентрация за 120 ч гидропереработки в темплатном образце увеличивается в 2 раза по данным АЭС ИСП (Таблица 15), что хорошо согласуется с литературными данными для катализаторов с увеличенной пористостью [167]. Содержание

серы в темплатном образце после гидропереработки на порядок больше, а содержание металлов (Ni+V) – в 3,6 раз выше по сравнению с его традиционным аналогом согласно данным РФЛА-СИ.

Таблица 15 – Содержание S, V, Ni в катализаторах до и после гидропереработки по данным различных физико-химических методов

Образец	S РФЛА-СИ	V, вес. %			Ni, вес. %	
		АЭС ИСП	РФЛА-СИ	EDX	АЭС ИСП	РФЛА-СИ
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,02
CoMoO(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> после 120 ч реакции	0,35	0,1	0,04	0,0	0,1	0,06
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06
CoMo O(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т после 120 ч реакции	5,00	0,2	0,06	2,4	0,2	0,30

Уменьшение содержания Мо согласно элементному анализу ИСП АЭС темплатного и традиционного образцов составляет 25 и 50%, а Со – 35 и 25%, соответственно, что свидетельствует о смывании активного компонента в реакционных условиях для обоих катализаторов спустя 120 ч переработки (Таблица 14). Даже с учетом того, что масса катализатора после реакции может возрастать на 5-15% за счет сульфидирования, отложений кокса и металлов, падение концентрации активного компонента все равно остается заметным. Это можно объяснить «корочковым» распределением предшественника активного компонента по объему гранулы, которое влечет за собой образование крупных и слабо закрепленных на поверхности частиц оксидов СоМо, легко удаляющихся в первые несколько дней после реакции. В литературных источниках встречается уменьшение концентрации активного компонента в отработанном катализаторе до 40% [258].

Нетрудно заметить, что абсолютные значения содержания металлов заметно отличаются по данным АЭС ИСП и РФЛА-СИ. Это связано, прежде всего, с принципиально различными методами получения аналитического сигнала в этих подходах. Первый подход измеряет характеристическое излучение возбужденных атомов элементов, распыленных в виде жидкой пробы в токе аргоновой плазмы. Температура индуктивно-связанной плазмы может достигать 10 000 К, что обеспечивает полную атомизацию элементов пробы и минимизирует химические эффекты интерференции [259]. Второй метод основан на возбуждении атомов элементов

рентгеновским излучением, которое сопровождается переходом электронов с нижних орбиталей на более высокие уровни энергии вплоть до ионизации. Быстрая релаксация возбужденного элемента в основное состояние сопровождается не только характеристическим излучением, на измерении которого базируется РФЛА, но также генерацией оже-электронов (безызлучательный механизм), некогерентным рассеянием (комптоновское рассеяние), вторичным возбуждением соседних элементов [260]. По этой причине интенсивность аналитического сигнала в рентгенофлуоресцентном анализе сильно зависит от химического окружения атомов и однородности проб, которые в данной работе представляют собой многокомпонентные порошки. Тем не менее, несмотря на различия в абсолютных величинах концентраций элементов, оба применяемых метода достаточно достоверно показывают относительное изменение содержания металлов в катализаторах до и после реакции.

Согласно РФА в иерархическом катализаторе происходит сначала укрупнение некоторой доли частиц предшественника активного компонента  $\text{CoMoO}_4$  с 7 до 19 нм в первые 72 часа гидропереработки, после чего размер частиц, вычисленный по формуле Дебая-Шеррера, снова уменьшается до 9 нм (Рисунок 60 а). В случае мезопористого образца едва заметные рефлексы 3-5 нм частиц  $\text{CoMoO}_4$  также уширяются и становятся неразличимыми после реакции (Рисунок 60 б). Такое поведение можно объяснить редиспергированием кристаллитов  $\text{CoMoO}_4$  в процессе *in situ* сульфидирования, а также смыванием наиболее крупных частиц АК из приповерхностного слоя гранул.

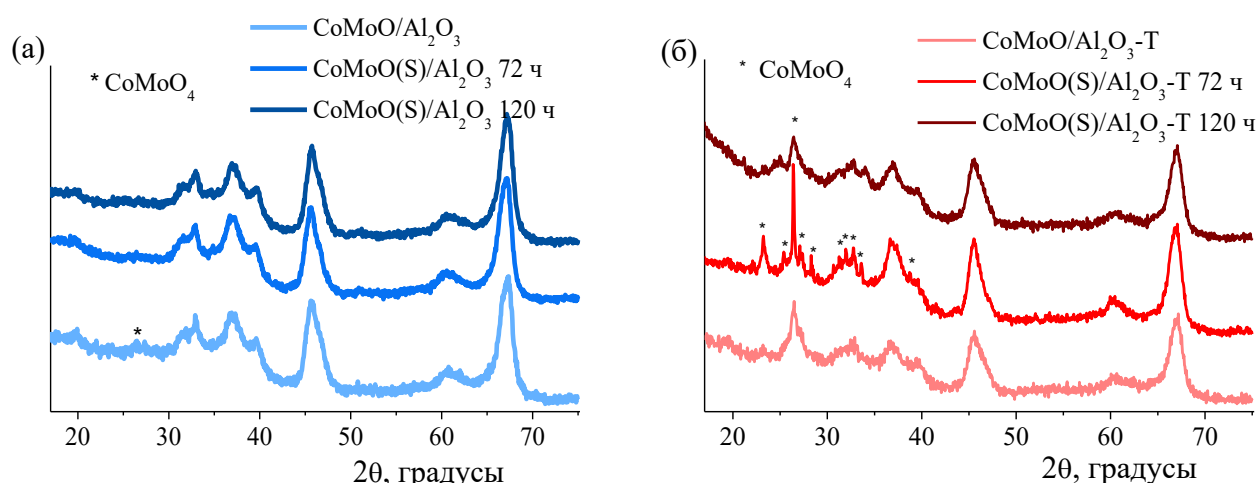


Рисунок 60 – Данные РФА образцов: (а) – мезопористый  $\text{CoMoO}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (б) – иерархический  $\text{CoMoO}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$

Согласно данным РФЭС, в процессе гидропереработки в катализаторах увеличивается поверхностная концентрация углерода и серы в виде сульфидов и продуктов их последующего окисления на воздухе в процессе пробоподготовки (Приложение 26). В случае иерархического образца после 120 ч реакции содержание серы в 2,6 раза, а углерода – почти на 2 порядка выше по сравнению с мезопористым катализатором. В данном случае абсолютные величины атомных концентраций следует рассматривать с осторожностью, поскольку большое количество отложений углерода, серы и металлов в процессе реакции увеличивают толщину изучаемого приповерхностного слоя, что делает нормировку концентраций на сигнал Al не совсем корректной. Тем не менее, можно утверждать, что иерархический катализатор претерпевает более интенсивную дезактивацию за счет взаимодействия высокомолекулярных компонентов нефти с кислотными группами носителя в условиях недостатка гидрирующей функции катализатора. Мезопористый же образец не подвержен таким значительным изменениям вследствие диффузионных ограничений.

Особое внимание следует уделить изменению текстурных характеристик катализаторов, поскольку это отражает интенсивность каталитических превращений на поверхности и скорость коксообразования, наиболее высокую именно в первые недели гидропереработки. Учитывая большое содержание асфальтенов и смол в перерабатываемом сырье, можно было бы ожидать заметного падения удельной поверхности и объема пор изучаемых катализаторов, однако их интегральные текстурные характеристики не показывают существенных изменений (Таблица 14). По всей вероятности, 200-часовое время пребывания катализаторов с относительно невысокой каталитической активностью недостаточно для значительного изменения текстуры образцов.

По данным низкотемпературной адсорбции  $N_2$  для прокаленного при  $450^\circ C$  иерархического катализатора после гидропереработки наблюдается сужение мезопор с 12 до 10 нм, в то время как максимумы распределения пор по размерам для мезопористого образца не претерпевают смещения (Рисунок 61 а). Это может объясняться тем, что мезопоры в  $CoMo/Al_2O_3$  остаются недоступными для тяжелых компонентов, тогда как иерархический образец показывает достаточно равномерное распределение сырья по объему гранулы.

По данным ртутной порометрии размер мезопор для прокаленного мезопористого образца несколько уменьшается с 12 до 11 нм, а иерархического, напротив – увеличивается с 11 до 14 нм (Рисунок 61 б). Причиной уширения мезопор, скорее всего, является спекание катализатора в процессе прокаливания отработанных образцов.

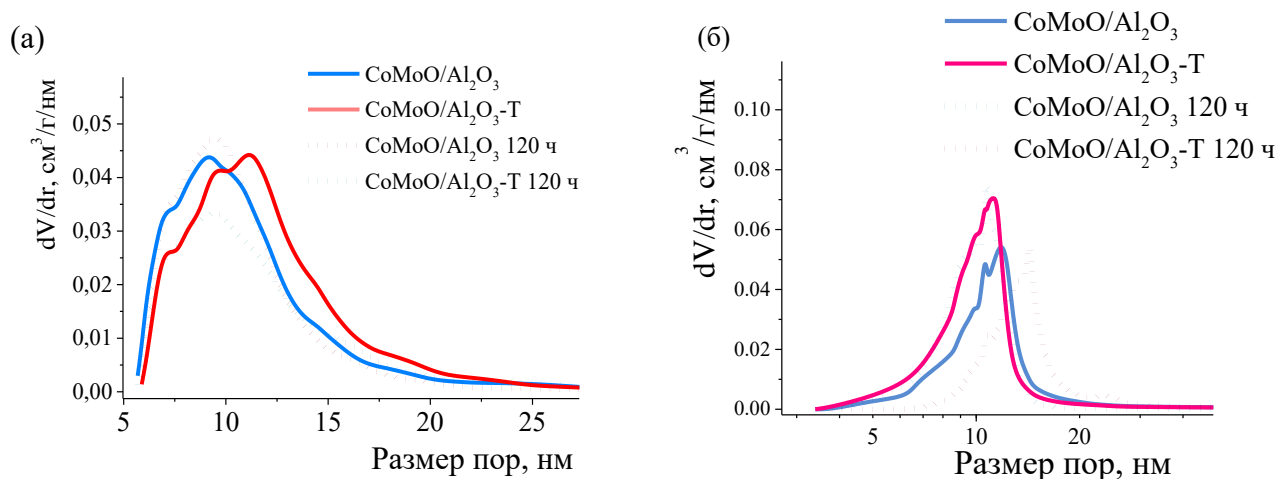


Рисунок 61 – Дифференциальное распределение пор по размерам по данным  $N_2/77\text{ K}$  (а) и ртутной порометрии (б) для CoMoO иерархического и мезопористого катализатора

### Анализ нефтепродуктов

Рабочие параметры процесса гидропереработки тяжелой нефти в экспериментах по *in situ* сульфидированию катализаторов лежали в следующем диапазоне: режим идеального смешения, температура  $380\text{-}420^\circ\text{C}$ , нагрузка  $0,877\text{ ч}^{-1}$ , давление  $7\text{-}15\text{ МПа}$  и объемное отношение  $N_2(\text{н.у.})/\text{сырье} = 1000$ , время пребывания катализатора в реакторе –  $120\text{ ч}$ . Характеристики используемой в качестве сырья тяжелой нефти приведены в Приложении 9. Из приведенных данных можно заключить, что используемое сырье имеет чрезвычайно высокую вязкость ( $3600\text{ сСт}$  при  $25^\circ\text{C}$ ), плотность ( $0,967\text{ г/см}^3$ ) и содержание примесей серы ( $3,4\text{ вес.}\%$ ). Доля высококипящих ( $>360^\circ\text{C}$ ) фракций тяжелой нефти составляет около  $80\%$ , причем более  $30\text{ вес.}\%$  сырья представлено смолами и асфальтенами.

Анализ вакуумного коксования продуктов выявил, что оба несulfидированных CoMoO катализатора имеют одинаково низкую гидрокрекирующую и гидроизомеризующую активности независимо от текстуры (Таблица 16, Рисунок 62 а). Такой результат вполне закономерен, поскольку гидрирующую активность проявляют именно сульфиды этих металлов, для образования значительного количества которых, по-видимому, требуется более  $200$  часов в условиях реакции.

Нефтепродукты, полученные на иерархическом катализаторе, характеризуются существенно меньшим содержанием серы –  $2,3\text{ вес.}\%$  против  $3,0\text{ вес.}\%$  в продуктах на мезопористом аналоге (Таблица 16). Формально это соответствует  $28\%$  и  $12\%$  удаления серы, соответственно, однако эти цифры не следует воспринимать как меру каталитической

активности катализатора в ГОС. В эту величину также дает вклад доля серосодержащих соединений, затраченных на сульфидирование оксидов Со и Мо.

Таблица 16 – Характеристики нефтепродуктов после гидропереработки тяжелой нефти в условиях *in situ* сульфидирования (Режим идеального смешения, 380 °С, 7 МПа, 0,877 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub>(н.у.)/сырье = 1000, 120 ч)

Образец	Коксовый остаток, %	Содержание серы, вес. %	Формальная ГДС, %
Исходная нефть	10,0	3,4	0
СоМоО(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0	3,0	12
СоМоО(S)/Al <sub>2</sub> O-T	8,0	2,3	28

Для улучшения качества нефтепродуктов был проведен поиск оптимальных параметров процесса гидропереработки на *in situ* сульфидированном иерархическом катализаторе. Показано, что наибольшее влияние на вязкость и содержание примесей в нефтепродуктах оказывают давление и температура процесса, причем последняя в большей степени. Таким образом, при 480°С и 150 атм удается получить продукт с содержанием кокса по Конрадсону 3,3 вес. % (66% конверсии самых тяжелых компонентов), серы – 1,8 вес. % (47% ГОС), металлов (V+Ni) – 30-35 ppm (95% ГДМ) (Рисунок 62). Анализ коксового остатка нефтепродуктов указывает на то, что значительная доля серо- и металлосодержащих соединений содержится именно в тяжелых компонентах сырья, которые подвергаются термическому и каталитическому гидрокрекингу с образованием более легкокипящих фракций.

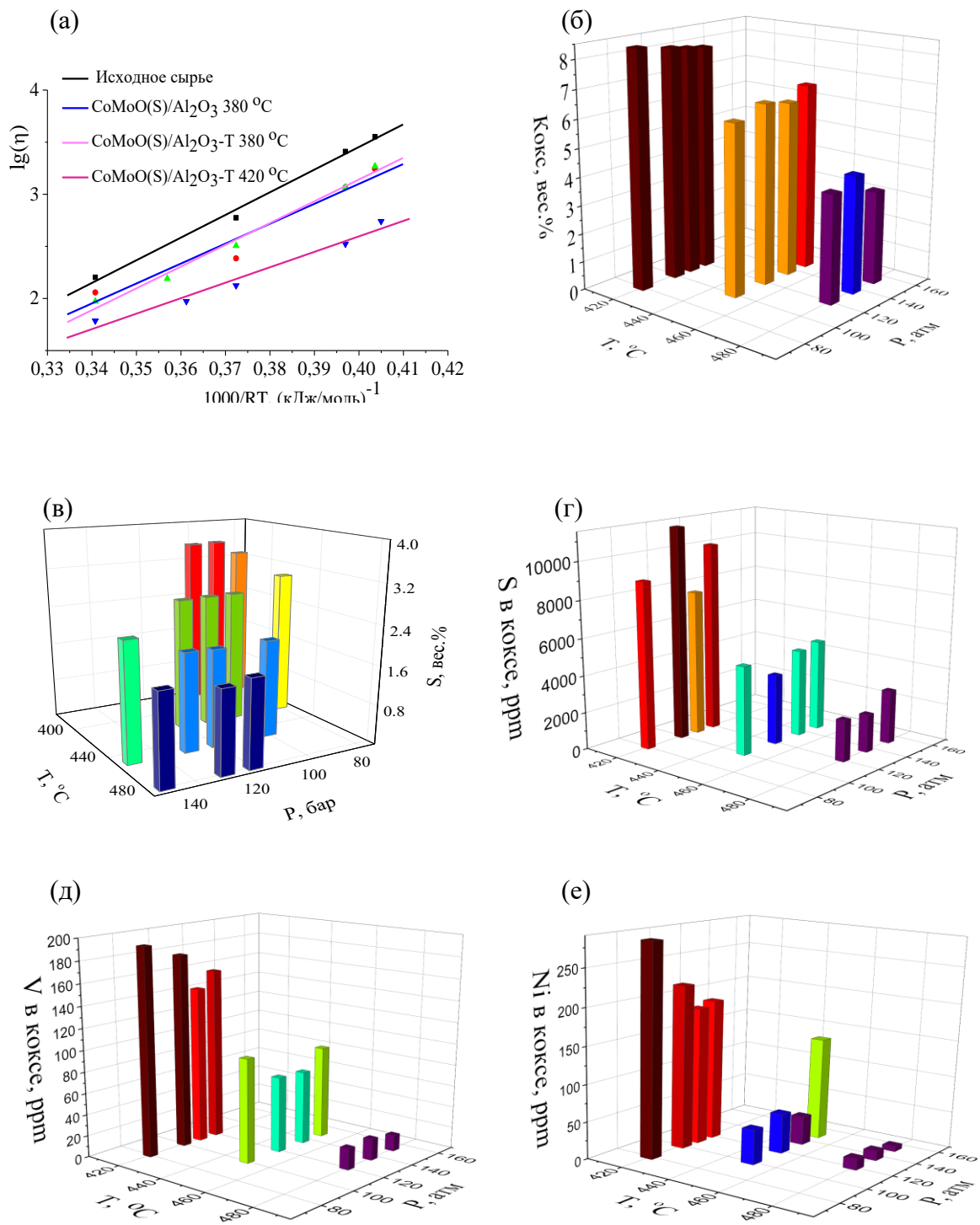


Рисунок 62 – Свойства полученных нефтепродуктов: вязкость в зависимости от катализатора и температуры процесса<sup>1</sup> (а); содержание коксового остатка от температуры и давления<sup>2</sup> (б); содержание серы в нефтепродуктах (в) и коксе (г)<sup>2</sup>; содержание V (д) и Ni (е) в нефтепродуктах<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Режим идеального смешения, 7 МПа, 0,877 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>(н.у.)/сырье = 1000

<sup>2</sup> Режим идеального смешения, CoMoO(S)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T катализатор, нагрузка 0,877 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>(н.у.)/сырье = 1000

Таким образом, эксперименты по гидропереработке тяжелой нефти с *in situ* сульфидированием на мезопористых  $\text{CoMoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидных катализаторах с размером пор 12 нм выявили наличие существенных диффузионных затруднений. Иерархическая текстура позволяет повысить степень использования катализатора и обеспечить доступ реагентов к активным центрам катализатора, а оптимизация рабочих параметров процесса – значительно улучшить качество нефтепродуктов.

## **5.2 Исследование структуры активного компонента катализаторов гидропереработки тяжелой нефти**

Технологические и финансовые ограничения гидропереработки тяжелых углеводородов не позволяют использовать условия процесса, отвечающие максимальной ГДМ, ГДС и ГК сырья, поэтому в качестве оптимальных рабочих параметров были выбраны температура 420°C, давление 15 МПа и нагрузка на катализатор  $1,0 \text{ ч}^{-1}$ . Для увеличения гидрирующей способности катализаторов в активный компонент было решено ввести промотирующие добавки никеля. Ряд работ, посвященных исследованию NiMo сульфидных катализаторов гидроочистки, свидетельствует о повышенной гидрирующей активности таких систем в условиях гидропереработки тяжелой нефти [261].

### **Предположительное строение активного компонента**

В данной работе в качестве предшественников активного компонента использовали цитратные комплексы CoMo и CoNiMo и NiMo, поскольку ряд литературных данных свидетельствует о повышенной активности таких катализаторов в реакциях гидроочистки модельных смесей и реального сырья [156,158,262].

Полиядерные комплексы молибдена с цитратными лигандами известны еще с 90-х годов XX века. Nathaniel W. Alcock и соавторы [263] впервые синтезировали и описали комплекс вида  $\text{K}_4[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , структура которого приведена на Рисунке 63.



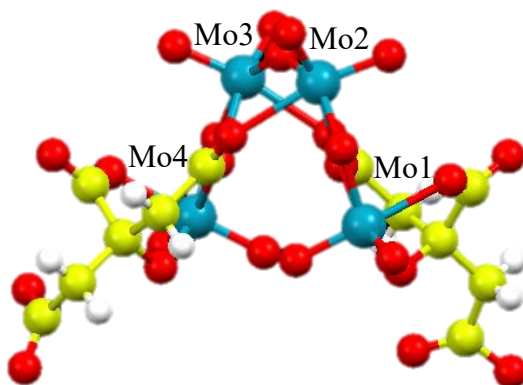


Рисунок 63 – Структура комплекса  $K_4[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2] \cdot 6H_2O$ , полученная с помощью рентгеноструктурного анализа в работе [263] (Красный цвет – O, голубой – Mo, желтый – C, серый – H, атомы внешней координационной сферы не показаны)

Соединение включает в себя четыре группы  $MoO_2$  с терминальными атомами кислорода, соединенными между собой мостиковыми кислородами. Окружение молибдена сильно асимметричное, причем атомы Mo1, Mo4 и Mo2, Mo3 не являются эквивалентными. Атомы Mo2 и Mo3 соединены с цитратными лигандами через  $\beta$ -карбоксылную группу с координацией по  $C=O$  и  $CO^-$ , в то время как остальные два ядра координируются к органическому субстрату тремя способами: через  $\beta$ -карбоксылную группу с координацией по  $C=O$ , через  $\alpha$  гидроксылную группу и  $\alpha$ - карбоксылную группу с координацией по  $C-O^-$  с образованием пятичленного цикла. Комплекс был получен при низких значениях  $pH = 3,5$ , потому одна из  $\beta$ -карбоксылных групп протонирована и не участвует в связывании. При повышении  $pH$  синтеза можно получить би- и моноядерные комплексы состава  $(NH_4)_6[(MoO_2)_2O(Cit)_2] \cdot 3,5H_2O$  и  $(NH_4)_4[MoO_3(Cit)] \cdot 2H_2O$ , однако, согласно работе [264], характер связывания органических лигандов не изменяется.

Для изучения структуры комплекса, приготовленного в данной работе, было проведено EXAFS-исследование исходных растворов комплекса, нанесенного на носитель  $Al_2O_3$  комплекса и катализатора, полученного при 4 часовой термообработке при  $200^\circ C$ . С помощью программы HyperChem исследовано окружение и найдены длины связей Mo-X ( $X=O, C, Mo$ ) в охарактеризованном рентгеновскими методами соединении  $K_4[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2] \cdot 6H_2O$  (Приложение 27). Поскольку внутренняя координационная сфера  $[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2]^{4-}$  для структуры, приведенной в литературе, должна быть близка для комплекса  $Me_2[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2]$  ( $Me = Ni, Co$ ), то сравнение кривых радиального распределения атомов (РРА) может служить критерием успешного синтеза предшественника активного компонента.

Первые два пика на кривых РРА Мо для раствора исходного СоМо цитратного комплекса относятся к связи Мо с терминальным (1,7 Å) и мостиковым кислородами (1,88-1,94 Å) соответственно (Рисунок 64 а). Далее в диапазоне от 2,0 до 3,0 Å находятся сигналы Мо-О(С), принадлежащие цитратным лигандам, а интенсивные пики в области 3,5 Å, по-видимому, следует отнести к связи Мо-Мо и Мо-Ме, где Ме – ион металла внешней координационной сферы, как было предложено в работе [156]. Эти пики, согласно рентгеноструктурным данным  $K_4[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2] \cdot 6H_2O$ , могут перекрываться и формировать протяженный сигнал (Приложение 27). Для кислорода в первой координационной сфере кобальта наблюдается интенсивный пик в области 2 Å и менее интенсивные пики при 2,5-3,0 Å, что, скорее всего, указывает на образование гидратированных ионов  $[Co(H_2O)]^{2+}$  [265]. Однако, нельзя полностью отрицать координацию кобальта к  $[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2]^{4-}$  ввиду схожей формы и положения пиков в области 3,5-4,0 Å.

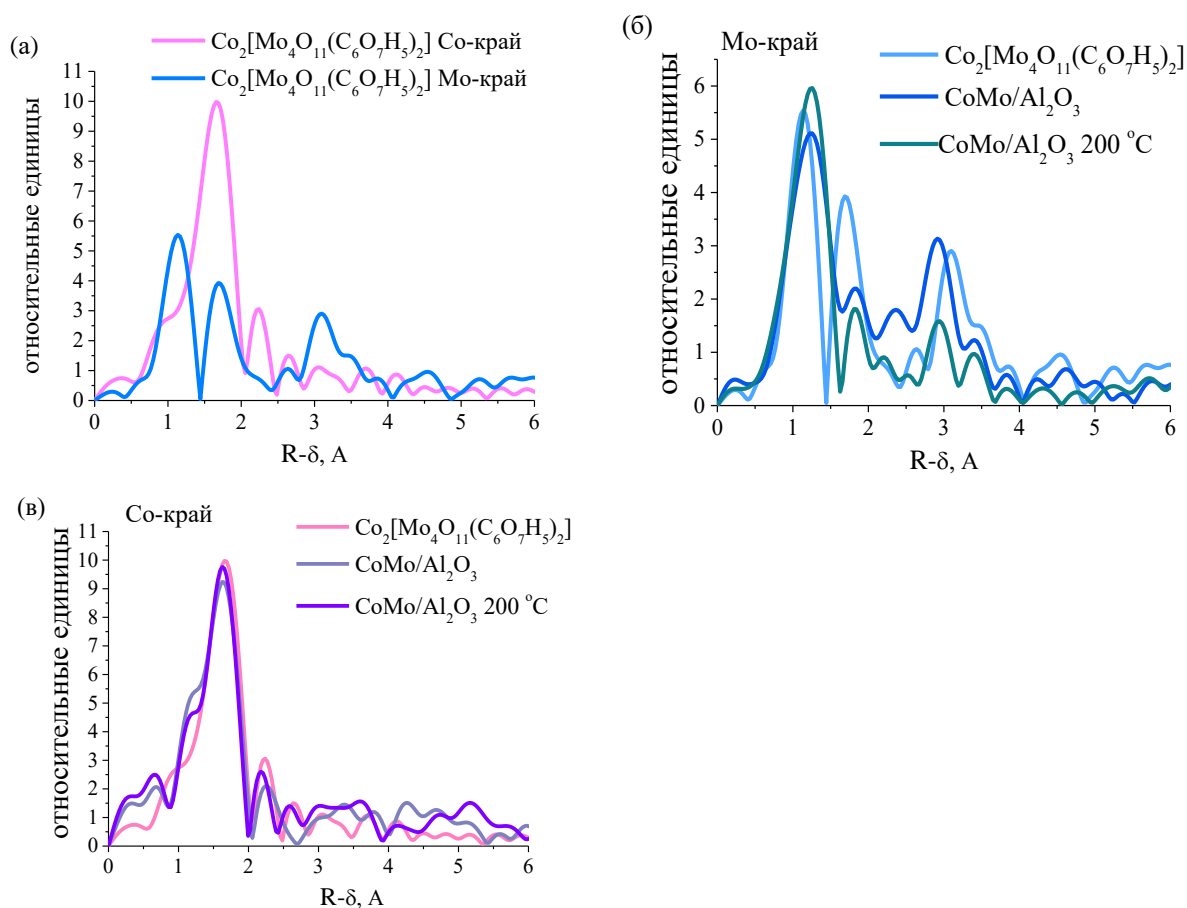


Рисунок 64 – EXAFS спектры Мо- и Со-края для раствора исходного СоМо комплекса (а), нанесенного на носитель  $Al_2O_3$  комплекса (б) и катализатора, полученного при 4-часовой термообработке при 200 °С (в)

При нанесении на  $Al_2O_3$  и мягкой прокатке ( $200\text{ }^\circ C$ ) дальнейшее окружение Mo и Co претерпевает большие изменения, видимо, за счет частичного разложения органических лигандов (Рисунок 64 б). Также наблюдается увеличение доли мостиковых кислородов, говорящее об укрупнении частиц полимолибдата. В спектрах Co-края появляется дополнительный пик в области меньших длин связей ( $1,2\text{ \AA}$ ), сопровождающийся уменьшением основного сигнала, что говорит об образовании связи CoO [265] (Рисунок 64 в).

Таким образом, из полученных данных сложно достоверно установить, образуется ли в растворе совместное комплексное соединение MeMo или же промотор находится отдельно в виде гидратированных ионов и цитратных комплексов. Однако, можно однозначно заключить, что после нанесения и непродолжительной прокатки комплекса при  $200^\circ C$  часть катионов промотора образует оксиды, в то время как Mo претерпевает укрупнение частиц с образованием полимолибдатов.

### **Сравнение CoMoS и CoMoNiS катализаторов в гидропереработке тяжелой нефти**

Для исследования влияния никеля в составе активного компонента на активность в гидропереработке тяжелой нефти были приготовлены два иерархических катализатора CoMoS/ $Al_2O_3$ -T и CoNiMoS/ $Al_2O_3$ -T, содержащие около 3 вес.% Mo и 1 вес.% металлов промоторов. Расчетное соотношение элементов для первого катализатора составляло Mo:Co = 2:1, а для второго – Mo:Co:Ni = 4:1:1. Элементный анализ исходных катализаторов показал, что сульфидирование активного компонента протекает не до конца, поскольку содержание серы в образцах не достигает величины 2,6-2,8 вес.%, необходимой для образования стехиометрических сульфидов промотора и молибдена. Однако, после гидропереработки содержание сульфидов в катализаторе превышает стехиометрическое на 30% в случае CoMoS катализатора и 90% в случае CoNiMoS. Принимая во внимание высокие концентрации ванадия и никеля в образцах – 5,6 вес.% V+Ni для CoMoS и 10,0 вес.% V+Ni для CoNiMoS – повышение концентрации серы может указывать на отложение сульфидов примесных элементов (Таблица 17). Эта гипотеза подтверждается данными РФЭС, согласно которым на поверхности отработанных катализаторов присутствует повышенное содержание соединений серы с соответствующей энергией связи 162,0-162,3 эВ [266]. Кроме того, этим же методом обнаружено более высокое содержание углерода в образце CoNiMoS по сравнению с катализатором CoMoS (Приложение 28).

Таблица 17 – Элементный состав предварительно сульфидированных CoMoS и CoNiMoS катализаторов до и после гидропереработки (120 ч)

Образец	S, вес. %	Mo, вес. %		Co, вес. %		Ni, вес. %		V, вес. %	
	РФЛА- СИ	АЭС ИСП	РФЛА- СИ	АЭС ИСП	РФЛА- СИ	АЭС ИСП	РФЛА- СИ	АЭС ИСП	РФЛА- СИ
CoMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	2,4	3,1	0,7	1,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
CoMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т после реакции	3,5	2,3	0,7	0,6	0,5	1,3	0,6	4,3	2,6
CoNiMoS /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	2,3	3,4	0,8	0,5	0,4	0,6	0,3	0,0	0,0
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т после реакции	5,4	2,2	1,0	0,3	0,3	2,3	1,3	8,5	4,4

Таким образом, характеристики отработанных катализаторов явно свидетельствуют о более высокой активности CoNiMoS катализатора в ГДМ при прочих равных условиях. По всей вероятности, повышенная активность в этих реакциях связана с большей гидрирующей способностью CoNiMoS катализатора, позволяющей трансформировать высокомолекулярные компоненты нефти в более легкие соединения, которые быстрее подвергаются реакциям гидрогенолиза с последующим выделением H<sub>2</sub>S или сульфида примесного металла. По этой причине в дальнейших экспериментах было решено использовать CoNiMo либо NiMo активный компонент.

### 5.3 Гидропереработка тяжелой нефти на CoNiMoS катализаторах с различной текстурой и природой носителя

Как показано в вышеописанных экспериментах, большой удельный объем и размер пор позволяет катализаторам гидропереработки проявлять улучшенную активность в гидрокрекинге тяжелых компонентов и удалении металлов. Указанные характеристики катализатора прежде всего востребованы на первых стадиях гидропереработки в так называемом «защитном» слое<sup>1</sup>, где сырье насыщено смолами и асфальтенами. Перспективность применения макропористых носителей для катализаторов «защитного» слоя в гидропереработке тяжелых углеводородов была исследована на примере двух видов CoMoNi катализаторов – на основе иерархического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и макропористого природного минерала сепиолита. Преимущества использования катализаторов на основе оксида алюминия, полученного темплатным методом, были изложены в предыдущем разделе на примере *in situ*

<sup>1</sup> В данном случае термин «защитный» слой имеет более узкое значение и определяет первый слой катализатора, на который поступает сырье в широко используемом многослойном варианте гидропереработки в неподвижном слое катализатора.

сульфидирования CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в условиях гидропереработки тяжелой нефти. Использование минерала сепиолита в качестве носителя было предложено по нескольким причинам: доступность исходного предшественника, макропористая текстура и основные свойства поверхности, которые, как ожидается, должны предотвращать чрезмерное коксование катализатора. Однако, при прокаливании и длительном хранении на воздухе минерал претерпевает ряд фазовых и текстурных трансформаций за счет взаимодействия основных компонентов с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, что приводит к значительной потере удельного объема пор. Для увеличения пористости, а также уменьшения количества основных соединений было предложено модифицировать сепиолит добавками ортофосфорной кислоты в количестве 1 и 10 вес.% P.

### 5.3.1. Исследование фазового состава носителей и катализаторов

#### *Катализаторы на основе оксида алюминия*

Фазовый состав носителей для иерархических и мезопористых CoMoNiO катализаторов до реакции на основе оксида алюминия представлен смесью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ОКР 5-6 нм. Однако, после нанесения предшественников активного компонента и термообработки при 450°C на рентгенограммах наблюдается рост сигналов при  $2\theta = 37^\circ$  и  $46^\circ$ , а также увеличение параметра решетки с 7,89 Å до 7,94-7,95 Å, свидетельствующее о частичном внедрении ионов Ni либо Co в решетку оксида алюминия с образованием шпинельной структуры Ni(Co)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

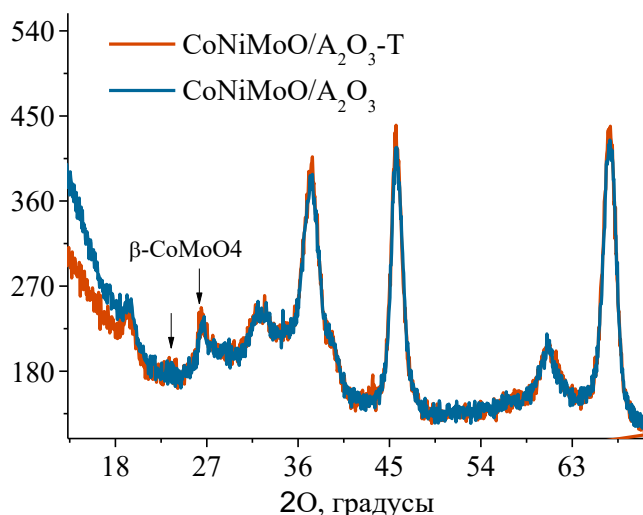


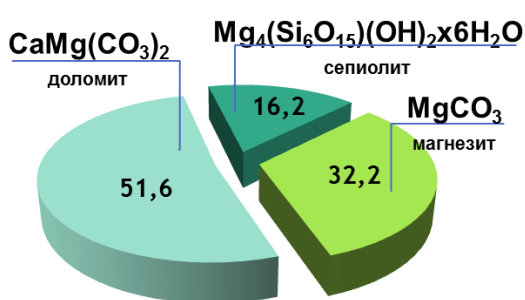
Рисунок 65 – Рентгенограммы CoMoNiO катализаторов, нанесенных на иерархический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т и традиционный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рентгенограммах обоих CoMoNiO катализаторов также наблюдается рефлекс при  $27^\circ$ , относящийся к фазе  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> с ОКР около 5 нм (Рисунок 65). Как и в случае с CoMoO катализаторами, описанными в предыдущем разделе, появление относительно крупных частиц CoMoO<sub>4</sub> в образцах может быть связано с высокой концентрацией предшественника активного компонента.

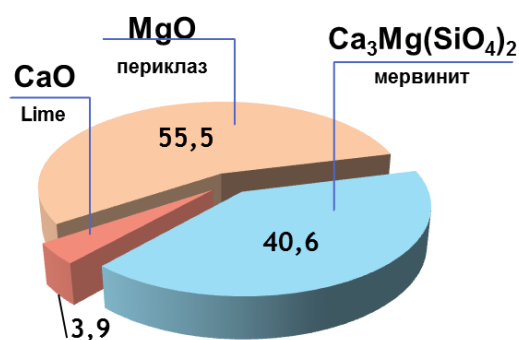
#### *Катализаторы на основе сепиолита*

Природный минерал сепиолит, также используемый в данной работе в качестве носителя для катализаторов защитного слоя, имеет сложный многофазный состав. Исходный образец включает в себя относительно невысокое количество соединения Mg<sub>4</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>)(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, который считается ключевым компонентом сепиолит-содержащих пород. Остальные фазы, вероятно, представляют собой продукты взаимодействия данного компонента с CO<sub>2</sub> из воздуха с образованием карбонатов магния и кальция. Прокаливание минерала ведет к удалению CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и формированию оксидов и смешанных силикатов Mg и Ca (Рисунок 66 а, б).

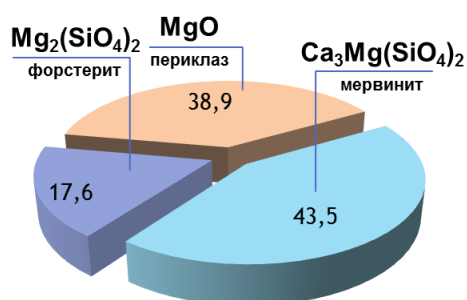
Модификация сепиолита небольшими количествами ортофосфорной кислоты (1 % P в носителе) для регулировки кислотно-основных характеристик носителя приводит к появлению дополнительных силикатов Ca и Mg, не учтенных в массобалансе исходного минерала согласно РФА. Причиной этому может служить наличие аморфного SiO<sub>2</sub> в исходном минерале, которые невозможно детектировать методами рентгеновской дифракции. Введение кислоты с последующей термообработкой, по-видимому, приводит к кристаллизации этих частиц в фазы мервинита (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) и форстерита (Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Также на рентгенограммах сепиолита, допированного 1 вес.% P, не удается выявить фаз фосфатов, что говорит о высокой дисперсности этих частиц. Увеличение количества H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10 вес.% P) снова ведет к исчезновению рефлексов от кристаллических силикатов в рентгенограмме носителя и появлению фосфатов кальция и магния, в том числе и смешанных (Рисунок 66 в, г).



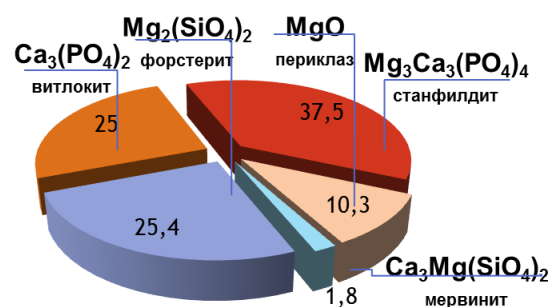
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 66 – Фазовый состав носителя на основе сепиолита согласно РФА: исходный минерал (а), прокаленный образец (б), допированный  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 % Р) (в), допированный  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (10 % Р) (г)

При нанесении предшественника активного компонента на сепиолитные носители наблюдается уменьшение рефлексов  $\text{MgO}$  и появление рефлексов структуры повелита при  $29^\circ$   $\text{CaMoO}_4$  с ОКР около 3 нм (Рисунок 67). Образование молибдатов щелочноземельных элементов в катализаторах гидроочистки иногда встречается в литературе [170], причем некоторые источники утверждают, что подобная промежуточная фаза легче подвергается сульфидированию, чем соответствующие оксиды [267].

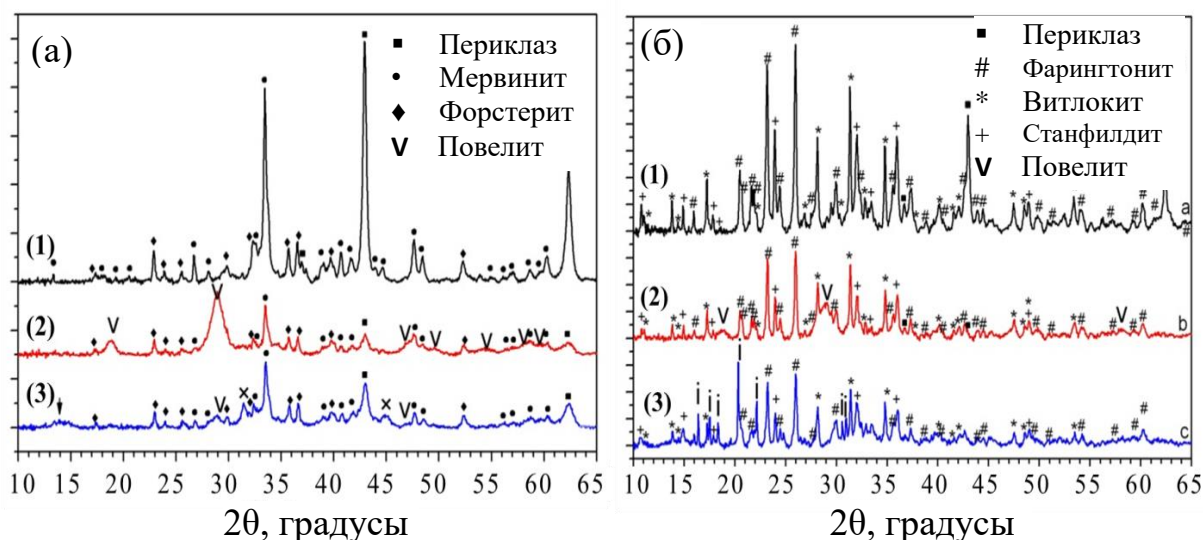


Рисунок 67 – Фазовый состав катализаторов на основе сепиолита: CoMoNiS/Сеп1%P (а) и CoMoNiS/Сеп10%P (б). Пометка (1) относится к рентгенограмме носителя, (2) – свежего катализатора и (3) – отработанного катализатора

В процессе гидропереработки интенсивность рефлексов  $\text{CaMoO}_4$  в обоих катализаторах уменьшается с одновременным появлением «галло» в области  $12-16^\circ$ , которое, скорее всего, относится к образованию аморфных отложений углерода и сульфидов металлов с большими межплоскостными расстояниями. В образце CoMoNiS/Сеп10%P также появляются отчетливые рефлексы сульфатов никеля и кобальта (с пометкой «i»), полученные в результате частичного окисления сульфидов кислородом воздуха. Образование крупных сульфатных частиц свидетельствует о наличии крупных сульфидных частиц в образце CoMoNiS/Сеп10%P, что согласуется с низкой поверхностью образца и литературными данными о дисперсности АК в катализаторах с высоким содержанием фосфатов [268].

### 5.3.2. Исследование кислотно-основных свойств носителей и катализаторов

#### *Катализаторы на основе оксида алюминия*

Согласно ИК-Фурье спектроскопии с CO зондом иерархический оксид алюминия имеет почти в 2 раза меньшее количество брэнстедовских центров ( $2155 \text{ см}^{-1}$ ) – 260 против 450 мкмоль/г, и в 2 раза меньшее число льюисовских кислотных центров – 177 против 371 мкмоль/г для мезопористого образца. Уменьшение концентрации брэнстедовских центров, а также средних ( $2187 \text{ см}^{-1}$ ) и слабых ( $2175 \text{ см}^{-1}$ ) льюисовских центров, связано, по-видимому, с появлением на поверхности иерархического носителя сульфата калия, источником которого служит инициатор полимеризации  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Таблица 18, Приложение 29). Согласно оценке



сверху, содержание добавочного сульфата калия в образце не должно превышать 0,1 вес.%, однако его преимущественное концентрирование на поверхности макропор может в некоторой степени изменять кислотно-основные характеристики материала. Согласно литературе, уменьшение силы и количества льюисовских кислотных центров может приводить к уменьшению дисперсности активного компонента, увеличению электронной плотности и уменьшению числа серных вакансий на сульфидных частицах, что, в свою очередь, увеличивает селективность катализатора в гидрировании [269,270]. К сожалению, методом ИК-Фурье спектроскопии с СО зондом не удалось исследовать образцы с нанесенным активным компонентом из-за наличия шума в полученных спектрах.

Таблица 18 – Концентрация и сила кислотных центров носителей и катализаторов на основе оксида алюминия, измеренная методом ИК-Фурье спектроскопии с СО зондом и методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub>

Образец	$\nu_{CO}, \text{см}^{-1}$	$N_{CO},$ мкмоль/г	$Q_{CO},$ кДж/моль	Кол-во кислотных центров, ммоль NH <sub>3</sub> /г
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2155	450	-	0,15
	2175	76	26,5	
	2187	271	32,5	
	2195	24	36,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	2155	260	-	0,11
	2177	56	27,5	
	2190	92	33,5	
	2195	29	35,5	
CoMoNiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,25
CoMoNiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	-	-	-	0,13

Данные термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub> показывают уменьшение общего числа кислотных центров на 30% в иерархическом носителе – с 0,15 до 0,11 ммоль/г. Нанесение активного компонента в оксидной форме приводит к появлению дополнительных кислотных групп средней силы (Рисунок 68), причем в иерархическом катализаторе их количество снова оказывается в два раза меньше, чем в мезопористом (Таблица 18). По всей вероятности, дисперсность оксидов CoMoNi, которую можно косвенно оценить по разнице в количестве десорбированного NH<sub>3</sub> в носителе и катализаторе, существенно меньше в случае

иерархического образца. Этот факт, скорее всего, означает более крупный размер частиц сульфидной фазы в этом образце после сульфидирования и в условиях реакции.

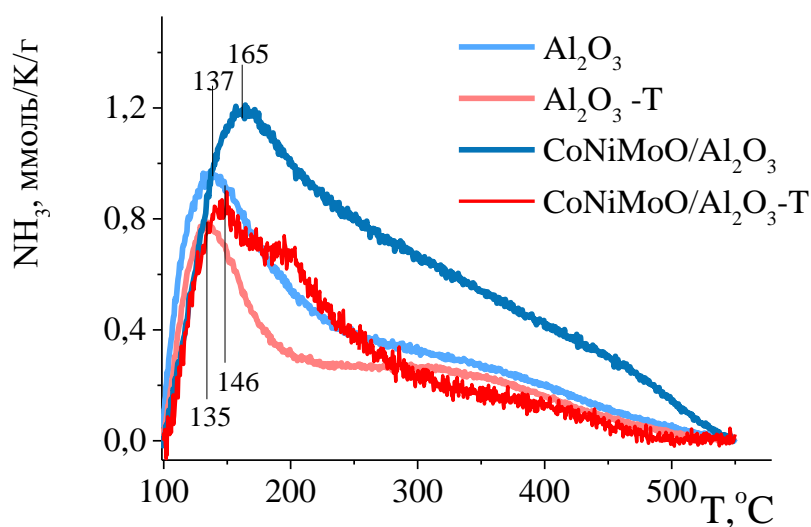


Рисунок 68 – Кривые термопрограммируемой десорбции  $\text{NH}_3$  мезопористых и иерархических катализаторов и носителей на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### *Катализаторы на основе сепиолита*

Количество льюисовских кислотных центров сепиолитных носителей составляет 387 мкмоль/г для Сепиолита 1%Р и 196 мкмоль/г для Сепиолита 10%Р, что в обоих случаях выше, чем для иерархического носителя. По всей вероятности, льюисовские центры данных материалов представлены ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в различном окружении и имеют гораздо меньшую силу по сравнению с центрами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Таблица 19, Приложение 30). Согласно ИК-Фурье спектроскопии с СО зондом, образцы модифицированного сепиолита не обладают заметной брэнстедовской кислотностью, а присутствующие в образцах ОН-группы ( $3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ) носят скорее основной характер.

Таблица 19 – Концентрация и сила кислотных и основных центров сепиолитных носителей, измеренная методом ИК-Фурье спектроскопии с CO и CDCl<sub>3</sub> зондом, а также методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub>

Образец	Кислотные центры			Основные центры			Кол-во кислотных центров, ммоль NH <sub>3</sub> /г
	$\nu_{CO}$ , см <sup>-1</sup>	N <sub>CO</sub> , мкмоль/г	Q <sub>CO</sub> , кДж/моль	$\nu_{CD}$ , см <sup>-1</sup>	N <sub>CO</sub> , мкмоль/г	РА, кДж/моль	
Сепиолит 1%P	2155	357	16,5	2186	31	948	0,11
	2168	30	23,0	2225	38	903	
				2244	29	861	
Сепиолит 10%P	2155	174	16,5	2236	7	882	0,09
	2168	22	23,0	2253	12	824	
CoMoNiO/ Сеп1%P		-			-		0,02
CoMoNiO/ Сеп10%P		-			-		< п/о

Основные группы сепиолитных носителей были более детально изучены ИК-Фурье спектроскопией с CDCl<sub>3</sub> зондом. Образец Сепиолит1%P показывает большее число основных групп (98 мкмоль/г) различной силы. Скорее всего, группы большой и средней силы относятся к кислороду O<sup>2-</sup> в составе силикатов и оксидов (2186 и 2225 см<sup>-1</sup>), а слабые основные центры - кислороду в OH группах (2244 см<sup>-1</sup>). Носитель Сепиолит10%P имеет гораздо меньшее число слабых основных групп (19 мкмоль/г), по-видимому, относящихся к кислороду в составе фосфатных групп (Таблица 19, Приложение 30).

Исследование образцов сепиолита методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub> показало невысокую общую концентрацию кислотных групп, в особенности – для нанесенных катализаторов (Таблица 19). В данном случае результаты измерения кислотности могут быть не совсем корректными, поскольку такие материалы подвержены спеканию и фазовым превращениям при высокотемпературной тренировке и измерении (до 600°C).

### 5.3.3. Текстуальные характеристики катализаторов и носителей

#### *Катализаторы на основе оксида алюминия*

CoNiMoS катализаторы на основе иерархического и мезопористого оксида алюминия имеют близкое распределение мезопор по размерам с максимумами при 12 и 10 нм, соответственно (Рисунок 69). Макропоры иерархического катализатора незаметны на

дифференциальных кривых распределения, однако на интегральном графике отчетливо видно широкое распределение макропор по размерам от 100 до 10000 нм, причем объем этих макропор занимает порядка 50% от общего объема пор (Приложение 31).

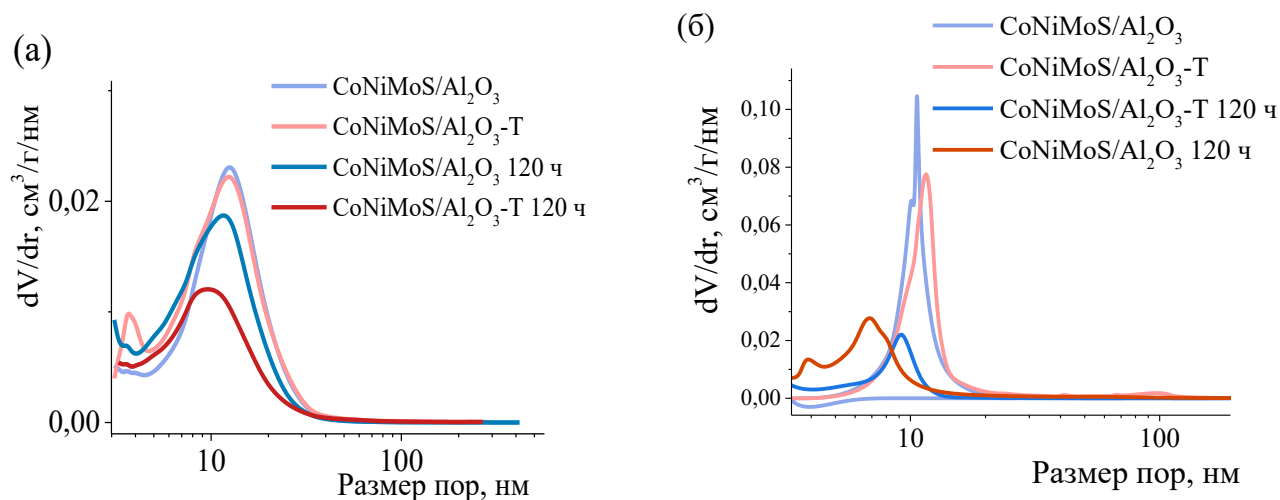


Рисунок 69 – Данные низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (а) и ртутной порометрии (б) для CoNiMoS мезопористых и иерархических катализаторов на основе оксида алюминия до и после гидропереработки тяжелой нефти

Согласно низкотемпературной адсорбции  $N_2$ , после реакции оба образца претерпевают незначительное смещение кривых распределения пор по размерам в область меньших размеров (Рисунок 69 а). По данным ртутной порометрии размер мезопор иерархического катализатора уменьшается с 12 до 7 нм, в то время как поры мезопористого катализатора сужаются лишь с 10 до 9 нм (Рисунок 69 б). Слабое изменение текстуры мезопористого катализатора говорит о том, что большая часть его поверхности, по-видимому, остается недоступной для протекания каталитических реакций, сопровождающихся побочными процессами образования кокса и отложений сульфидов металлов.

Таблица 20 – Текстурные характеристики носителей и катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$V_{мезо}, см^3/г$	$S_{Hg}, м^2/г$	$V_{Hg}, см^3/г$
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	0,28	87	0,24
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 120 ч	88	0,24	41	0,1
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	88	0,41	110	0,6
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	86	0,18	74	0,28

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{Hg}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{Hg}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Сепиолит 1% P	24	0,23	33	0,59
Сепиолит 10% P	15	0,09	22	0,63
CoNiMoS/Сеп1% P	62	0,18	82	0,22
CoNiMoS/Сеп1% P 120 ч	32	0,15	40	0,21
CoMoNiS/Сеп10%P	29	0,07	18	0,37
CoMoNiS/Сеп10%P 120 ч	19	0,06	-	-

### *Катализаторы на основе сепиолита*

Носители на основе модифицированного ортофосфорной кислотой макропористого минерала сепиолита имеют низкие величины удельной поверхности (15-24 м<sup>2</sup>/г согласно N<sub>2</sub>/77К), но достаточно высокий объем пор 0,59-0,63 см<sup>3</sup>/г по данным ртутной порометрии (Таблица 20). Оба образца имеют широкое распределение макропор по размерам в области от 40 до 200-400 нм. Сепиолит 1%P содержит некоторое количество мезопор, в то время как Сепиолит 10%P имеет в своем составе только макропоры ( Рисунок 70). Таким образом, с помощью модификации сепиолита добавками Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub>4 удается достичь более развитой макропористой текстуры по сравнению с исходным минералом, текстурные данные которого приведены в Приложении 32.

Нанесение активного компонента методом пропитки из водных растворов значительно увеличивает удельную поверхность и снижает объем пор образцов вследствие фазовых превращений, которые имеют место при взаимодействии воды и СоNiМо предшественников с основными оксидами MgO и СаО. Трансформация текстуры из макропористой в мезопористую наиболее заметна в случае СоМоNiS/Сеп1%P, имеющего в своем составе до 40% оксидов Mg и Са. СоМоNiS/Сеп10%P, состоящий из более стабильных фосфатов, претерпевает только уменьшение объема макропор без изменения их размера ( Рисунок 70).

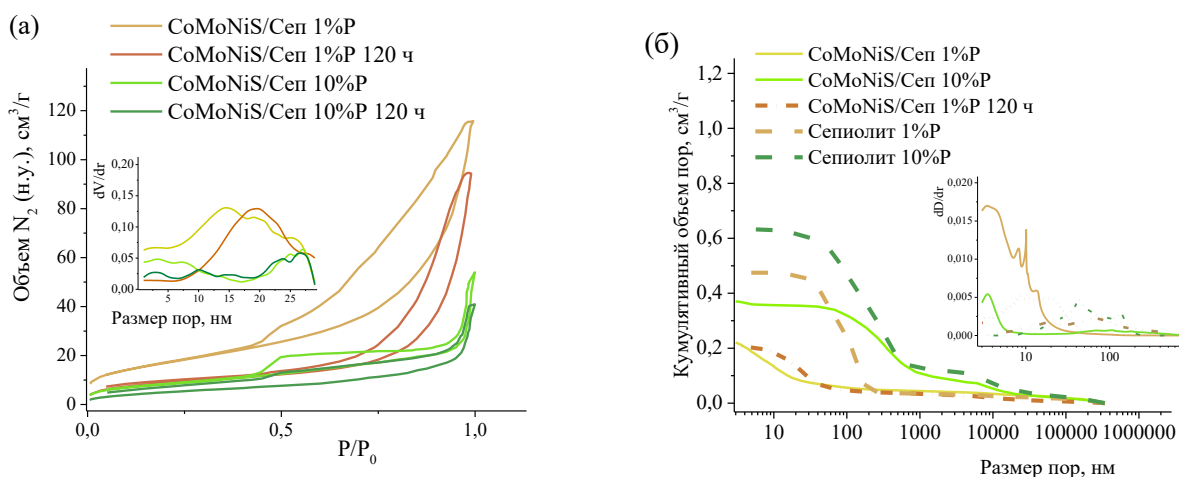


Рисунок 70 – Данные  $N_2/77K$ (а) и ртутной порометрии (б) для CoNiMoS катализаторов на основе сепиолита до и после гидропереработки тяжелой нефти

Под влиянием условий реакции средний размер мезопор CoMoNiS/Сеп1%P увеличивается с 15 до 20 нм. Этот сдвиг можно объяснить фазовыми трансформациями данного носителя, которые продолжаются в процессе гидропереработки тяжелой нефти и приводят к спеканию мезопористой структуры. Также возможна блокировка пор менее 15 нм продуктами превращения тяжелых компонентов. В случае более стабильного катализатора CoMoNiS/Сеп10%P с большим содержанием фосфатов существенных изменений мезопористой текстуры не наблюдается, за исключением небольшого снижения объема мезопор < 10 нм.

### 5.3.4. Исследование катализаторов методом РФЭС и РФЛА-СИ

#### Катализаторы на основе оксида алюминия

Согласно исследованиям катализаторов методом РФЭС, молибден присутствует в катализаторах на основе  $Al_2O_3$  в двух формах: сульфидной ( $Mo^{4+}$ , 227,8-228,8 эВ) и оксидной ( $Mo^{6+}$ , 231,8-232,4 эВ). Степень сульфидирования, рассчитанная как  $Mo^{4+}/(Mo^{4+}+Mo^{6+})$ , для исходных катализаторов составляла не более 60%, однако после 120 ч реакции эта величина возрастает до 86-91% за счет *in situ* сульфидирования активной фазы. Сера также представлена двумя видами соединений: сульфидами (161,2-161,6 эВ) и сульфатами (168,4-168,9 эВ). Присутствие серы в составе сульфатов в количестве до 50% говорит о способности фазы CoNiMoS к быстрому окислению при контакте с воздухом, что следует принимать во внимание при расчете степени сульфидирования катализатора (Приложение 33).

Кобальт также находится в исходных и отработанных катализаторах в виде сульфидов (778,5-778,7 эВ) и в небольшом количестве (20-30%) окисленной формы в кислородном

окружении (781,6-781,7 эВ). Присутствие кобальта в кислородном окружении может свидетельствовать не только об окислении образца на воздухе, но и о частичной миграции промотора в решетку носителя, которую часто упоминают в литературе [123] (Приложение 33).

Никель в образцах представлен полностью окисленной формой в кислородном окружении (856,5-856,6 эВ). Причиной этому могут служить неоптимальная технология приготовления катализатора и склонность к диффузии в решетку оксида алюминия. По всей видимости, значительная доля никеля в катализаторе не подвергается сульфидированию и не принимает участия в реакции, либо быстро окисляется на воздухе при выгрузке из реактора (Приложение 33).

Исходя из рассчитанных на основе спектров РФЭС атомных соотношений, иерархический катализатор показывает в два раза большую концентрацию углерода на поверхности по сравнению с мезопористым образцом, указывающую на более активное протекание реакций гидрокрекинга на поверхности (Приложение 33).

Согласно рентгенофлуоресцентному анализу, как иерархический, так и мезопористый катализатор претерпевает примерно 50% смывание активного компонента в процессе гидропереработки (Таблица 21). Помимо этого, темплатный образец показывает вдвое большее содержание V по сравнению с традиционным аналогом, что еще раз подтверждает важность макропористой текстуры для эффективного протекания реакций ГДМ. Оценить степень осаждения сульфидов никеля не представляется возможным, поскольку этот элемент также входит в состав активного компонента.

Таблица 21 – Элементный состав катализаторов на основе оксида алюминия до и после 120 ч гидропереработки по данным РФЛА-СИ

Содержание, вес. %	S	Mo	Co	Ni	V
CoMoNiS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,8	12,4	0,3	0,12	0,0
CoMoNiS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 120 ч	16,3	5,7	0,1	0,8	0,6
CoMoNiS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	24,2	11,1	0,2	0,11	0,0
CoMoNiS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	12,1	5,7	0,1	0,8	1,2

#### *Катализаторы на основе сепиолита*

По данным РФЭС, Mo в катализаторах на основе сепиолита присутствует в трех формах: сульфидной (227,5-228,5 эВ), промежуточной MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (229,6-230,6 эВ) и окисленной (231,7-232,4 эВ), причем доля сульфидной формы возрастает, а промежуточной падает в отработанных катализаторах после 120 ч гидропереработки. Величины энергии терма Mo3d<sub>5/2</sub> во всех

сепиолитных сульфидированных катализаторах примерно на 0,4-0,6 эВ ниже, чем в катализаторах на основе оксида алюминия, что говорит о более восстановленном состоянии молибдена в этих образцах, по-видимому, за счет более электронодонорных свойств основного сепиолита. Сера также представлена тремя видами соединений: сульфидами (160,9-161,2 эВ), сульфитами (166,3-166,6 эВ) и сульфатами (168,5-168,9 эВ), причем две последние формы связаны с окислением сульфидов на воздухе (Приложение 34).

Кобальт в катализаторе CoNiMoS/Сеп1%Р находится в сульфидной (777,8-778,2 эВ) и окисленной формах ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 780,1 эВ), причем доля окисленной формы снижается после гидропереработки. В случае катализатора CoNiMoS/Сеп10%Р весь кобальт представлен сульфидными частицами (777,7-778,2 эВ), которые, впрочем, полностью трансформируются в окисленную форму при продолжительном нахождении на воздухе (781,2 эВ). По всей вероятности, в катализаторе с большим содержанием фосфатов кобальт меньше взаимодействует с носителем и легче подвергается сульфидированию.

Спектры никеля для всех сепиолитных катализаторов показывают два электронных состояния: сульфидное (852,4-853,1 эВ) и окисленное (855,3-856,0 эВ). Однако, в отличие от Co и Mo, доля окисленной формы никеля увеличивается после 120 ч в условиях процесса гидропереработки, что указывает на более сильное взаимодействие данного элемента с поверхностью носителя в условиях реакции.

Слишком различный элементный состав носителей в катализаторах CoNiMoS/Сеп1%Р и CoNiMoS/Сеп10%Р не позволяет корректно сравнивать количество осажденного углерода и смывание металлов с поверхности (Приложение 34), поскольку для этого потребовалась бы нормировка площади сигналов на внешний стандарт.

Рентгенофлуоресцентный анализ катализаторов на основе сепиолита не выявил значительного смывания активного компонента с поверхности носителя, в отличие от алюмооксидных образцов (Таблица 22). Принимая во внимание результаты исследования методом РФЭС, можно утверждать, что активный компонент прочнее связан с носителем в случае CoNiMoS/Сеп10%Р и в особенности CoNiMoS/Сеп1%Р катализатора благодаря присутствию в их составе большого количества основных оксидов Mg и Ca. Впрочем, сильное взаимодействие с носителем неблагоприятно сказывается на степени сульфидирования активной фазы и приводит к образованию побочных соединений, следы которых зафиксированы методами РФЭС (окисленные формы Co, Mo и особенно Ni) и РФА ( $\text{CaMoO}_4$ ). В обоих отработанных катализаторах также были найдены следы осажденного ванадия в



количестве 0,1 вес.% для CoNiMoS/Сеп1%Р и 0,3 вес.% для CoNiMoS/Сеп10%Р. Примечательно, что образец с меньшей удельной поверхностью и количеством кислотно/основных групп проявляет большую активность в ГДМ, по-видимому, за счет большего размера пор.

Таблица 22 – Элементный состав катализаторов на основе сепиолита до и после 120 ч гидропереработки по данным РФЛА-СИ

Содержание, вес. %	S	Mo	Co	Ni	V
CoMoNiS/Сеп1%Р	24,9	9,6	0,1	1,3	0,0
CoMoNiS/Сеп1%Р 120 ч	26,8	9,2	0,1	1,3	0,1
CoMoNiS/Сеп10%Р	25,5	13,3	0,1	1,8	0,0
CoMoNiS/Сеп10%Р 120 ч	28,9	12,0	0,1	2,0	0,3

### 5.3.5. Исследование катализаторов методом ПЭМ

#### *Катализаторы на основе оксида алюминия*

Изучение сульфидированных катализаторов CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т и CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что фаза активного компонента – предположительно, MoS<sub>2</sub>, промотированного Со и, с меньшей вероятностью, Ni – представлена на снимках в виде темных «прожилок» (т.н. «серных пакетов») с межплоскостным расстоянием примерно 6,2 Å и относительно равномерно распределена по поверхности носителя (Рисунок 71). Для образцов характерна высокая степень укладки слоев MoS<sub>2</sub> – от 2 до 8 слоев в частице, причем среднее количество слоев в частице для иерархического образца, по-видимому, выше, чем для мезопористого. По всей вероятности, такая многослойная морфология частиц активного компонента формируется за счет использования высокой концентрации комплексного предшественника – цитратного комплекса СоМо, который предотвращает чрезмерное диспергирование соединений молибдена и кобальта на поверхности и уменьшает их взаимодействие с носителем.

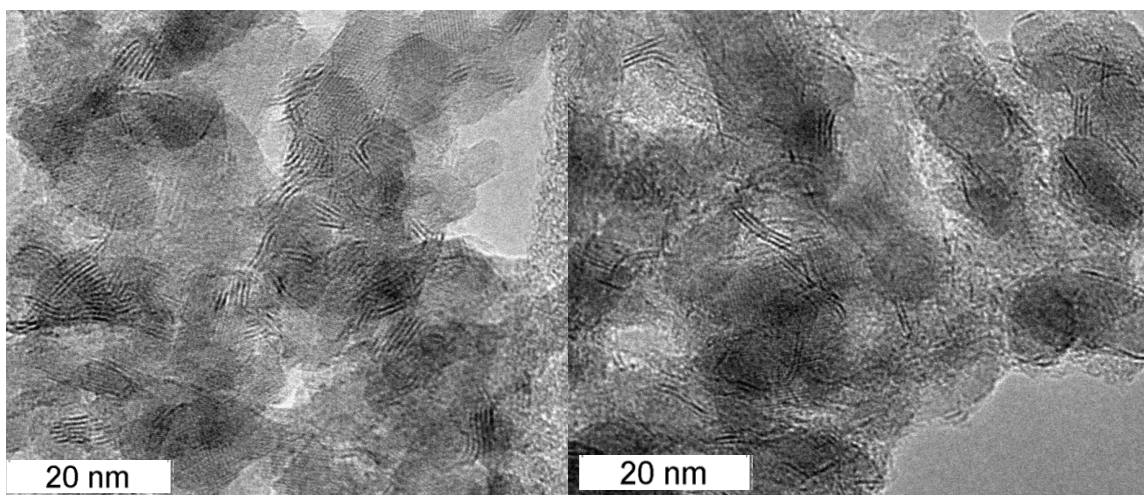


Рисунок 71 – Снимки ПЭМ иерархического (а) и мезопористого (б) CoMoNiS катализаторов на основе оксида алюминия

#### *Катализаторы на основе сепиолита*

По данным просвечивающей электронной микроскопии в сепиолитных катализаторах наблюдается весьма неоднородное распределение сульфидов по поверхности носителя, по-видимому, за счет неоднородности текстуры и многообразия фазового состава поверхности (Рисунок 66). Отчетливо видны области, равномерно покрытые многослойными «серными пакетами» со средней длиной 10-20 нм и степенью укладки 3-5 слоев, обширные участки с более дисперсной монослойной фазой активного компонента и протяженные области с полным отсутствием сульфидов, но наличием контрастных частиц 3-5 нм в размере – окисленных предшественников активного компонента в форме  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{MoO}_4$  (Рисунок 72).

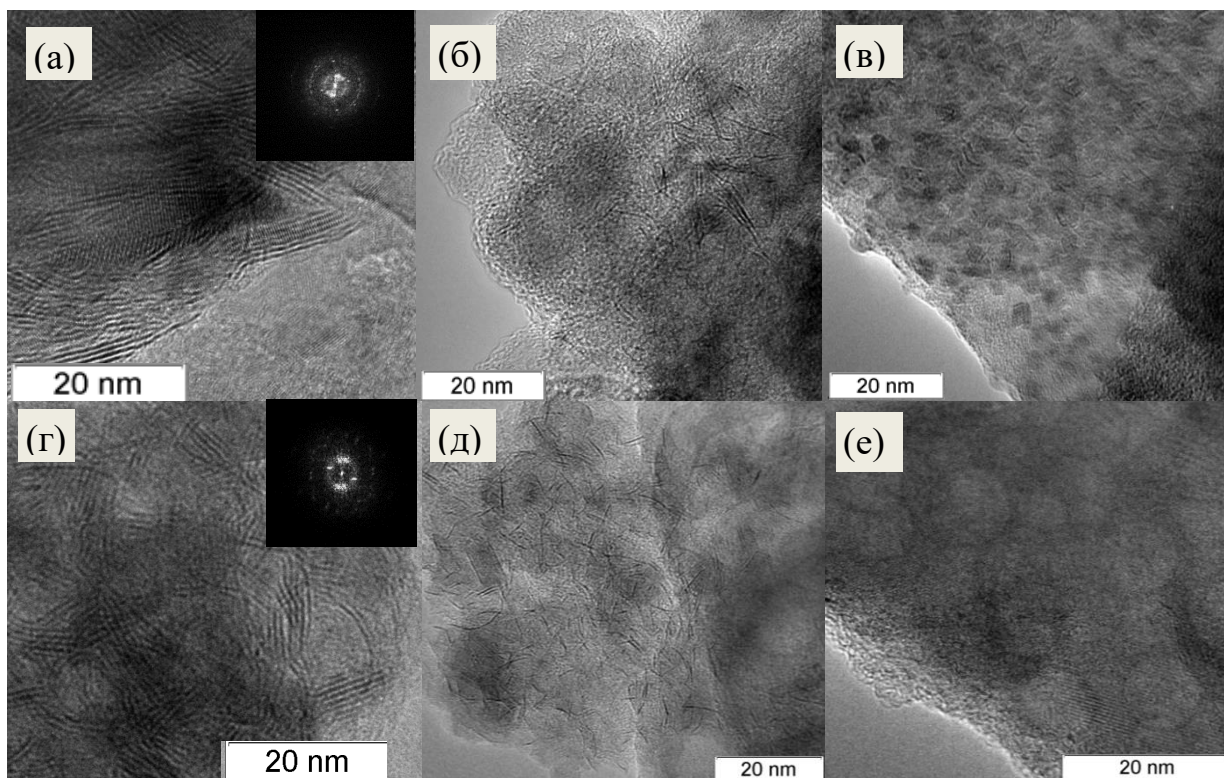


Рисунок 72 – Снимки ПЭМ катализаторов CoMoNiS/Cep1%P (а,б,в) и CoMoNiS/Cep10%P (г,д,е)

Замечено, что многослойные «серные пакеты» чаще встречаются в областях, состоящих из поликристаллических силикатов и фосфатов (Рисунок 72 а, г), в то время как неконтрастные аморфные области, по-видимому, состоящие из  $\text{SiO}_2$  (Рисунок 72 е), редко содержат сульфидную фазу.

Для более детального изучения характера распределения активного компонента на сепиолитных катализаторах было произведено картирование элементов Mo, S, Si и P (Рисунок 73). На карте элементов CoMoNiS/Cep1%P наблюдается достаточно равномерное распределение кремния, магния и кальция, однако прослеживается корреляция между расположением Ca и Mo, что свидетельствует в пользу присутствия их совместного соединения –  $\text{CaMoO}_4$ .

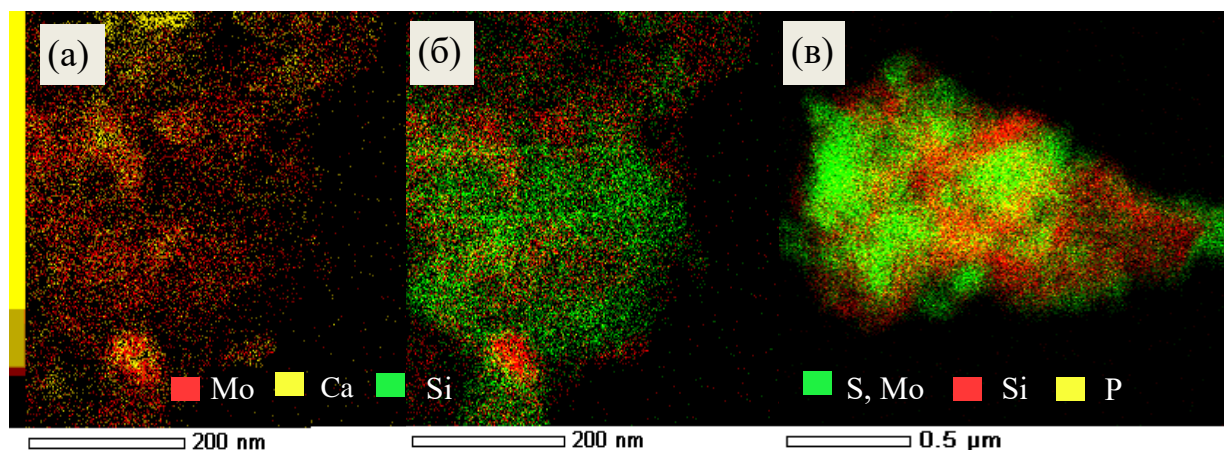


Рисунок 73 – Карта элементов катализаторов CoMoNiS/Сепиолит1%P (а,б) и CoMoNiS/Сепиолит10%P (в)

Для CoMoNiS/Сеп10%P показано, что в масштабах частицы размером 1 мкм картина распределения фосфора носит достаточно равномерный характер, в то время как кремний локализуется в определенных участках размером порядка  $0,25 \times 0,25$  мкм. Распределение серы и молибдена полностью идентично и, по-видимому, комплементарно распределению кремния в частице. Полученные результаты указывают на преимущественную локализацию активного компонента на фосфатах кальция и магния (в том числе смешанных) ввиду более развитой текстуры либо повышенного сродства к поверхности этих фаз.

### 5.3.6. Каталитические испытания

Серия катализаторов с CoMoNiS активным компонентом тестировалась в оптимизированных условиях  $420^\circ\text{C}$ , 15 МПа, нагрузке  $0,877 \text{ ч}^{-1}$  и объемном соотношении  $\text{H}_2/\text{сырье}$  1000, подобранных таким образом, чтобы уменьшить коксование сырья в реакторе в процессе гидропереработки. Реактор работал в режиме идеального смешения, время пребывания катализатора в реакторе составляло 120 ч. Влияние свойств катализаторов на характеристики полученных нефтепродуктов изложено ниже.

#### *Катализаторы на основе оксида алюминия*

Каталитические эксперименты показали, что иерархический катализатор снижает коксуемость нефтепродуктов по Конрадсону 8,6 до 5,9 вес.%, в то время как в случае мезопористого катализатора удалось достичь значения лишь 6,7 вес.% (Рисунок 74). Учитывая в два раза большее количество кислотных центров в мезопористом носителе и катализаторе, можно было бы ожидать, что он окажется более активным в гидрокрекинге крупных молекул,

однако анализ нефтепродуктов показывает обратную корреляцию. По-видимому, большая часть этих центров остается недоступной для протекания реакции из-за диффузионных затруднений.

Согласно РФЛА-СИ анализу нефтепродуктов, иерархический образец CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T также демонстрирует большую активность в ГОС (50%) по сравнению с мезопористым аналогом (32%) (Рисунок 74). Активность в гидрообессеривании, как правило, в большей степени зависит от дисперсности CoMoNiS активной фазы и количества кислотных групп, обеспечивающих предварительный гидрокрекинг и гидроизомеризацию серосодержащих компонентов. Изучение катализаторов методами ТПД-NH<sub>3</sub> и ПЭМ свидетельствует в пользу меньшей дисперсности активного компонента в случае темплатного образца. Тем не менее, несмотря на ухудшенную дисперсность АК и уменьшенную кислотность, этот катализатор оказывается более активным в ГОС. По всей вероятности, это объясняется тем, что значительная часть серосодержащих соединений в тяжелой нефти представлена смолами, асфальтенами и другими крупными компонентами, которые с трудом диффундируют в 10 нм мезопоры катализатора в отсутствие широких транспортных каналов.

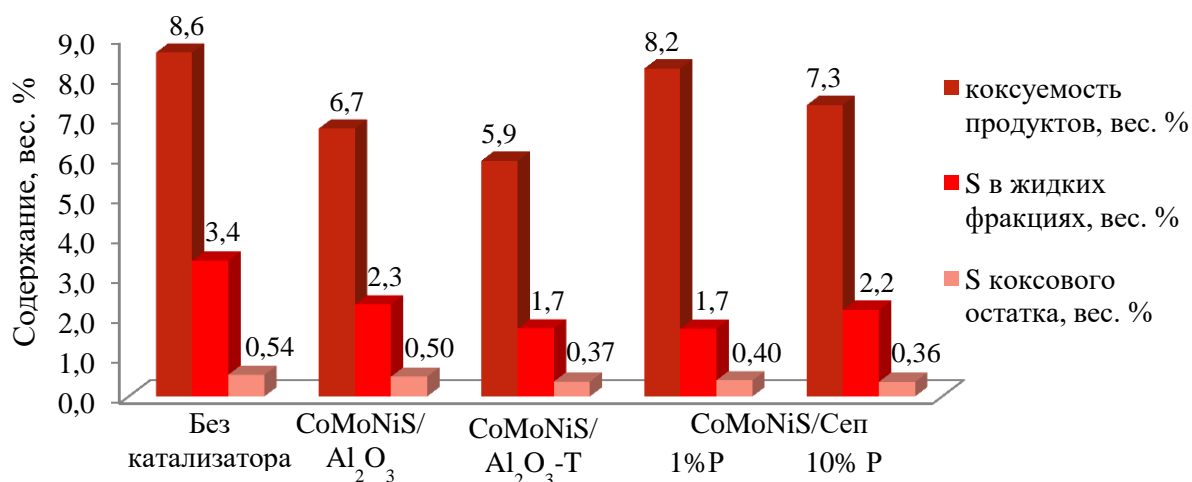


Рисунок 74 – Содержание кокса и серы в нефтепродуктах после термической и каталитической гидропереработки тяжелой нефти на различных катализаторах

Элементный анализ кокса, полученного из нефтепродуктов, показал, что степень удаления серы из самых высококипящих фракций согласуется с размером пор катализатора – 33% для CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T и всего 7% для CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Аналогичная картина наблюдается и в случае удаления ванадия – 68% ГДМ для CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T и 49% ГДМ для CoMoNiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок 75). Полученные результаты также коррелируют с элементарным анализом

катализаторов, согласно которому на иерархическом образце откладывается в 2 раза больше примесных металлов (Таблица 21).

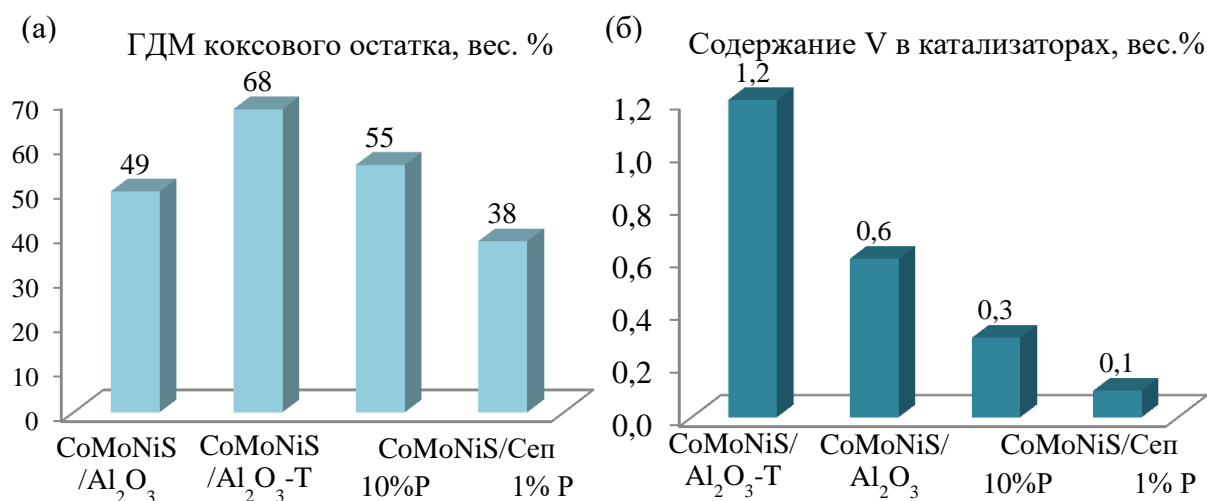


Рисунок 75 – Степень удаления ванадия из коксового остатка нефтепродуктов (а) и активность в деме­таллизации по ванадию различных катализаторов (б)

#### Катализаторы на основе сепиолита

В случае сепиолитных катализаторов наблюдается большая коксуемость продуктов по Конрадсону в сравнении с катализаторами на основе оксида алюминия – 8,2 вес.% для CoMoNiS/Сеп1%P и 7,3 вес.% CoMoNiS/Сеп10%P (Рисунок 74). Вероятно, это объясняется более высокой силой бренstedовских кислотных центров на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающих протекание реакций гидрокрекинга. Более низкая коксуемость в образце с большим содержанием фосфора может быть следствием более развитой макропористой текстуры, как и в случае с алюмооксидным иерархическим катализатором.

РФЛА-СИ анализ нефтепродуктов свидетельствует о более высокой активности CoMoNiS/Сеп1%P в ГОС (50%) по сравнению с CoMoNiS/Сеп10%P (35%) (Рисунок 74). Улучшенная активность первого катализатора, скорее всего, объясняется большей дисперсностью активного компонента в образце, которая следует из большей удельной поверхности носителя и более сильным взаимодействием предшественников АК с поверхностными группами носителя с образованием СаМоО<sub>4</sub>. CoMoNiS/Сеп10%P катализатор имеет меньшую удельную поверхность и такое же содержание АК, однако не показывает признаков СаМоО<sub>4</sub> фазы на рентгенограммах и ПЭМ образцов после реакции. Вместо этого образец имеет значительное количество кристаллических сульфатов Со, Ni на поверхности с ОКР около 20 нм, образованных в результате окисления крупных частиц соответствующих сульфидов. Более высокое количество кислотных центров в CoMoNiS/Сеп1%P также может

способствовать ГОС за счет превращения сложных серосодержащих молекул в более легкие соединения. Положительный эффект кислотных центров также может заключаться в том, что протоны не только участвуют в перегруппировках в процессе гидрогенолиза, но и действуют как промотор для фазы АК, увеличивая электронодефицитный характер связи Mo-S [271]. Вдобавок, кислотные свойства поверхности могут изменять селективность АК в гидрировании в 40 раз при переходе от нейтральных носителей к очень кислым материалам [272].

Элементный анализ кокса показал, что CoMoNiS/Сеп1%P катализатор проявляет меньшую активность ГДМ (38%) по сравнению с CoMoNiS/Сеп10%P (55%), что также согласуется с элементным составом соответствующих катализаторов (Рисунок 75, Таблица 22). В данных условиях активность в ГДМ, как и в случае алюмооксидных катализаторов, больше зависит от размера и объема пор, нежели от удельной поверхности, концентрации кислотных групп и дисперсности АК.

### **Заключение к разделу 5.3**

Исследование алюмооксидных и сепиолитных CoMoNiS катализаторов в гидропереработке тяжелой нефти показало, что образцы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют более высокую активность в гидрокрекинге за счет большей силы кислотных центров, однако для обоих видов катализаторов увеличение размера и объема пор приводит к снижению коксуемости полученных нефтепродуктов.

Активность катализаторов в обессеривании тяжелых компонентов нефти, по-видимому, зависит от совокупности многих факторов: кислотности, дисперсности АК, макропористой текстуры. В случае алюмооксидных катализаторов наиболее активным в ГОС оказался иерархический образец, несмотря на более низкую кислотность и меньшую дисперсность активной фазы согласно ТПД NH<sub>3</sub>. В случае сепиолитных катализаторов ГОС в большей степени зависит от состава поверхности, поскольку образец CoMoNiS/Сеп1%P с большей удельной поверхностью, концентрацией кислотно-основных групп и дисперсностью АК показывает более высокую конверсию серосодержащих соединений, однако, есть основания полагать, что стабильность этого катализатора в гидропереработке будет невысокой из-за спекания носителя.

И, наконец, активность всех перечисленных катализаторов в ГДМ хорошо согласуется с их размером и объемом пор независимо от состава поверхности и состояния активного компонента. Это утверждение также неоднократно подтверждалось во множестве литературных источников [113,167,184,198].

## 5.4 Трехстадийная гидропереработка тяжелой нефти на катализаторах с иерархической и мезопористой текстурой

Тяжелое углеводородное сырье имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать в организации процесса, а именно: высокую долю высокомолекулярных компонентов, требующих использования катализаторов с большим размером пор, и склонность к диспропорционированию на кислотных центрах. Однако, большой размер пор уменьшает удельную поверхность носителя и, соответственно, дисперсность активного компонента, в то время как снижение кислотности поверхности негативно сказывается на гидрокрекинге сырья. Оба перечисленных фактора приводят к уменьшению активности катализатора в гидроочистке.

Для того, чтобы учесть эти противоречивые требования, используют многослойную загрузку разных катализаторов или, если позволяют технологические возможности, несколько реакторов с различными катализаторами и условиями процесса. Первый катализатор в слое имеет наиболее крупные поры и невысокую кислотность для проведения реакций деасфальтенизации, гидродеметаллизации и «мягкого» гидрокрекинга. Средний слой катализатора ответственен за гидроочистку сырья от примесей серы и металлов, и, наконец, последний слой предназначен для более глубокой гидроочистки и гидрокрекинга.

Для того, чтобы оценить перспективы использования иерархических макро-мезопористых катализаторов в многостадийной гидропереработке тяжелой нефти, было предложено использовать трехстадийную серию экспериментов с мезопористыми и иерархическими катализаторами, наглядная схема которой приведена на Рисунке 76. Свойства используемого сырья приведены в Приложении 9.

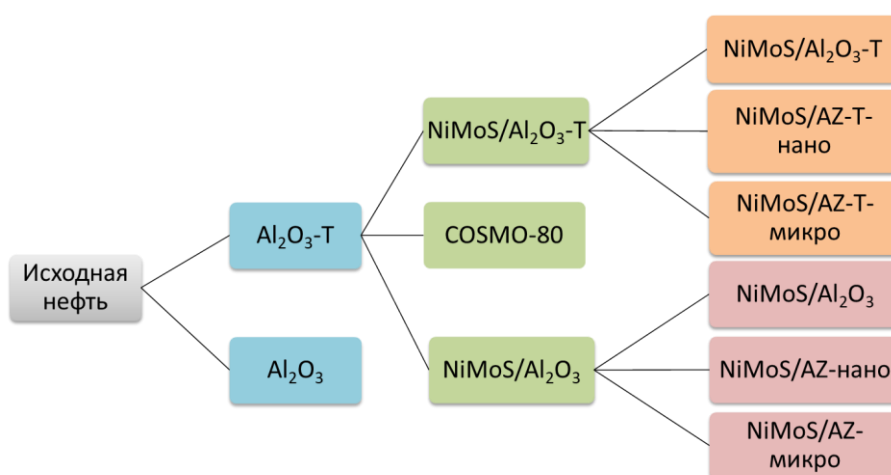


Рисунок 76 – Схема каталитических экспериментов трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти



### 5.4.1. I стадия с «защитным» слоем катализатора

#### Свойства исходных катализаторов

На I стадии процесса использовали два типа катализаторов «защитного» слоя: мезопористый и иерархический  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный с использованием ПС- $\text{CO}_2\text{NH}_4$  латекса в качестве темплата. Оба катализатора состоят из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Приложение 35), имеющего схожее удельное количество кислотных центров согласно ТПД- $\text{NH}_3$ : 0,08 ммоль/г для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,10 ммоль/г  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ . Основной пик десорбции  $\text{NH}_3$  в случае мезопористого образца немного смещен в область более высоких температур, что говорит о большей силе кислотных центров для этого материала (Рисунок 77). Благодаря отсутствию неорганических инициаторов в составе темплата различия в числе и силе кислотных групп образцов достаточно невелики, и можно утверждать, что исследуемые катализаторы имеют близкие кислотно-основные свойства.

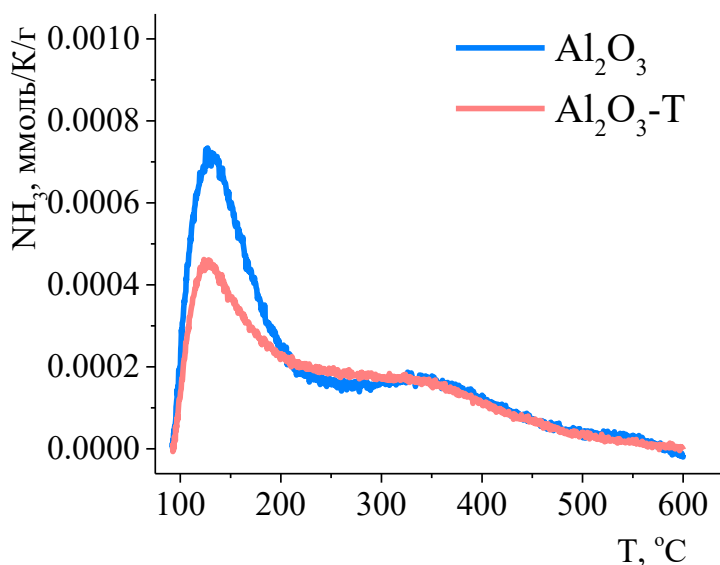


Рисунок 77 – Данные термопрограммируемой десорбции  $\text{NH}_3$  для катализаторов I стадии гидропереработки тяжелой нефти

Изменение текстурных свойств катализаторов является чрезвычайно важной характеристикой процесса. Однако, из-за многообразия протекающих в процессе гидропереработки процессов интерпретировать текстурные данные становится непросто: в длительных экспериментах отложения кокса и сульфидов металлов не только дают заметный вклад в удельную поверхность и объем пор, но и значительно изменяют скелетную плотность гранулы, тем самым занижая/завышая значения удельных текстурных характеристик. Это

делает некорректным сравнение удельных величин, нормированных на массу катализатора/носителя, и требует использования более универсальной нормировки на объем катализатора. По этой причине обсуждение текстурных параметров далее будет проводится в рамках нормировки на единицу объема катализатора.

Катализатор, полученный темплатным методом, имеет меньшую удельную поверхность и объем мезопор в единице объема –  $94 \text{ м}^2/\text{см}^3$  и  $0,35 \text{ см}^3/\text{см}^3$  против  $155 \text{ м}^2/\text{см}^3$  и  $0,70 \text{ см}^3/\text{см}^3$  для мезопористого аналога согласно методу  $\text{N}_2/77\text{К}$  (Таблица 23, исходные текстурные данные см. в Приложении 36). Оба катализатора имеют бимодальное распределение мезопор по размерам с максимумами при 15 и 25 нм по данным  $\text{N}_2/77\text{К}$  или 13 и 14 нм по данным ртутной порометрии (Рисунок 79). Общий объем пор темплатного образца превышает таковой для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и составляет  $0,66 \text{ см}^3/\text{см}^3$ , из которых примерно 40% приходится на макропоры около 180 нм (оценка из размера ПС микросфер). По причинам, изложенным в предыдущей главе, сферические макропоры проявляют себя на графиках распределения пор по размерам как мезопоры (устья макропор) размером 40 нм (Приложение 32).

Таблица 23 – Текстурные характеристики катализаторов I стадии трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти

Образец	$\rho_{\text{ист}}^*$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$S_{\text{N}_2}$ , $\text{м}^2/\text{см}^3$	$V_{\text{N}_2}$ , $\text{см}^3/$ $\text{см}^3$	$S_{\text{Hg}}$ , $\text{м}^2/$ $\text{см}^3$	$V_{\text{Hg}}$ , $\text{см}^3/$ $\text{см}^3$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,95	155	0,70	229	0,68
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 800 ч	3,74	149	0,43	158	0,39
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$	3,95	94	0,35	164	0,76
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ 800 ч	3,73	147	0,70	148	0,66

\* Значения истинной скелетной плотности были рассчитаны для оксида алюминия с учетом коксовых отложений, основываясь на справочных данных.

#### *Каталитические испытания*

Активность и стабильность мезопористого и иерархического катализаторов были исследованы на примере длительных 800-часовых каталитических экспериментов по гидропереработке тяжелой нефти в следующих условиях: 420-480 °С, 7 МПа, нагрузка  $1 \text{ ч}^{-1}$ , об. соотношение  $\text{H}_2/\text{сырье}$  1000. Для приближения к условиям промышленных процессов был использован режим идеального вытеснения.

В первые 100 ч гидропереработки начальные активности катализаторов в ГОС, ГДАс и ГДМ близки и с учетом погрешности составляют примерно 10%, 40% и 55%, соответственно (Рисунок 78). Все вышеупомянутые процессы протекают за счет термического и

каталитического крекинга на кислотных центрах катализатора, причем их интенсивность увеличивается с ростом температуры от 420 до 480°C.

Спустя 200 часов в условиях реакции активность мезопористого катализатора в обессеривании снижается до 2%, в то время как иерархический образец сохраняет свою активность на уровне 8-12% (Рисунок 78 а). Это означает, что мезопористый катализатор претерпевает блокировку поверхности побочными продуктами реакции, что подавляет процесс термического гидрообессеривания, сопряженный с гидрокрекингом молекул на кислотных центрах.

Примерно в это же время происходит снижение активности катализатора в ГДМ по ванадию и никелю (Рисунок 78 в, г). Нельзя не заметить, что абсолютные величины степени удаления металлов сильно варьируются с течением времени, что, скорее всего, связано с особенностями измерения неоднородных проб кокса и жидких нефтепродуктов, а также влиянием окружения элементов на качество спектров РФЛА-СИ. Однако, несмотря на большой разброс результатов, можно утверждать, что степень удаления ванадия на мезопористом катализаторе сводится практически к нулю спустя 250 ч реакции, в то время как на темплатном катализаторе активность в ГДМ по V лежит в диапазоне 2-30%. В случае никеля падение ГДМ на мезопористом катализаторе более медленное, однако тоже отчетливо прослеживается после 300 ч гидропереработки.

Спустя 400 ч гидропереработки становится заметным снижение активности мезопористого катализатора в гидродеасфальтенизации с 45 до 20%. ГДАс иерархического катализатора при этом остается неизменной на протяжении 800 ч и составляет около 60% (Рисунок 78 б).

Таким образом, спустя 800 ч в условиях гидропереработки тяжелой нефти мезопористый катализатор претерпевает практически полную дезактивацию в ГОС, ГДАс и ГДМ, в то время как его иерархический аналог сохраняет свою активность в упомянутых реакциях на прежнем уровне. Причина такого разительного отличия заключается в быстром «зарастании» мезопористых каналов в приповерхностном слое гранулы мезопористого катализатора, которое ведет к стремительному падению поверхности, доступной для реакции. В случае же иерархического катализатора степень использования гранулы оказывается существенно выше за счет присутствия крупных транспортных пор.

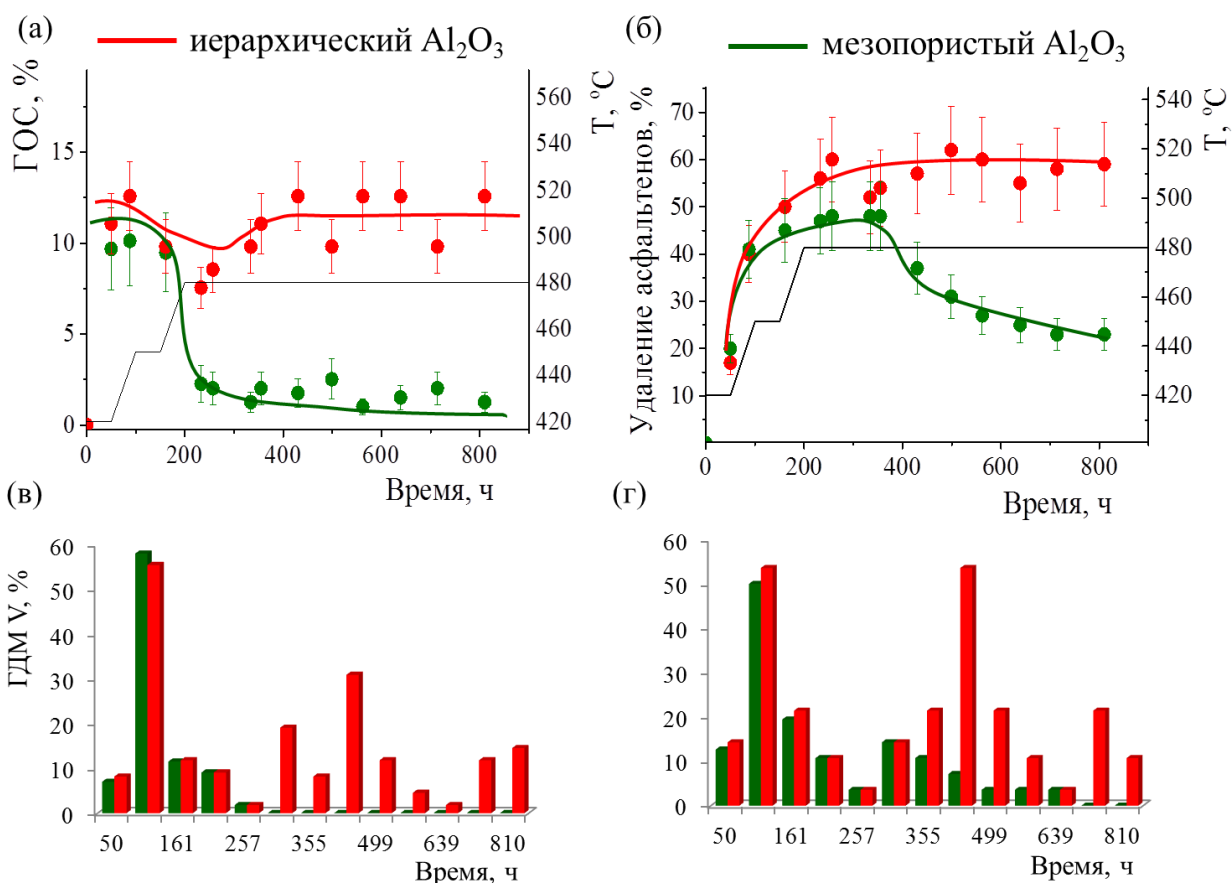


Рисунок 78 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после I стадии гидропереработки тяжелой нефти на иерархическом и мезопористом катализаторах: гидрообессеривание (а), гидродеасфальтизация (б), гидродеметаллизация по V (в) и Ni (г) (420-480 °С, 70 атм, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. отношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, 800 ч)

#### Свойства отработанных катализаторов

Образцы отработанных катализаторов I стадии были изучены методами термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии для исследования трансформации текстуры в процессе гидропереработки.

Согласно данным ТГА, оба отработанных катализатора содержат примерно одинаковое количество кокса – около 42-47 вес.% (Приложение 37). По всей видимости, это объясняется тем, что мезопористый катализатор в первые 200-300 часов работы подвергался более интенсивному коксованию за счет более сложного отвода продуктов гидрокрекинга высокомолекулярных компонентов из пористого пространства в реакционную среду.

Мезопористый катализатор показывает незначительное снижение удельной поверхности в единице объема, однако существенное снижение объема мезопор (40%) (Таблица 23,

Приложение 36). Распределение пор по размерам из данных  $N_2/77$  К показывает преимущественное уменьшение мезопор размером 25 нм и сохранение 15 нм пор. Данные ртутной порометрии также подтверждают существенное падение объема при незначительном сужении мезопор (Рисунок 79 б). Это указывает на то, что 15 нм поры в меньшей степени участвуют в превращениях высокомолекулярных компонентов нефти вследствие диффузионных затруднений. В противном случае эти поры подвергались бы сужению и блокировке отложениями побочных продуктов в первую очередь.

Иерархический образец после 800 ч гидропереработки показывает снижение общего удельного объема пор всего на 15% (Таблица 23). Из интегральных кривых распределения пор по размерам видно, что падение объема происходит исключительно за счет мезопор, т.е. не происходит блокировки транспортных каналов (Приложение 36). Однако, удельная поверхность и объем мезопор по данным  $N_2/77$  К этого образца растет на 55 и 100%, соответственно. Формирование у катализатора дополнительной мезопористой текстуры может происходить из отложения на поверхности макропор дисперсных частиц кокса, имеющих большое количество мезопор, наблюдаемых на кривых распределения по размерам (Рисунок 79 а). В случае мезопористого катализатора кокс не дает вклад в поверхность из-за блокировки мезопор.

Данные ртутной порометрии указывают на значительное сужение мезопор с 14-15 до 11 нм, что говорит о большей вовлеченности таких пор в процесс гидропереработки по сравнению с предыдущим образцом (Рисунок 79). Устья макропор не претерпевают никаких изменений.

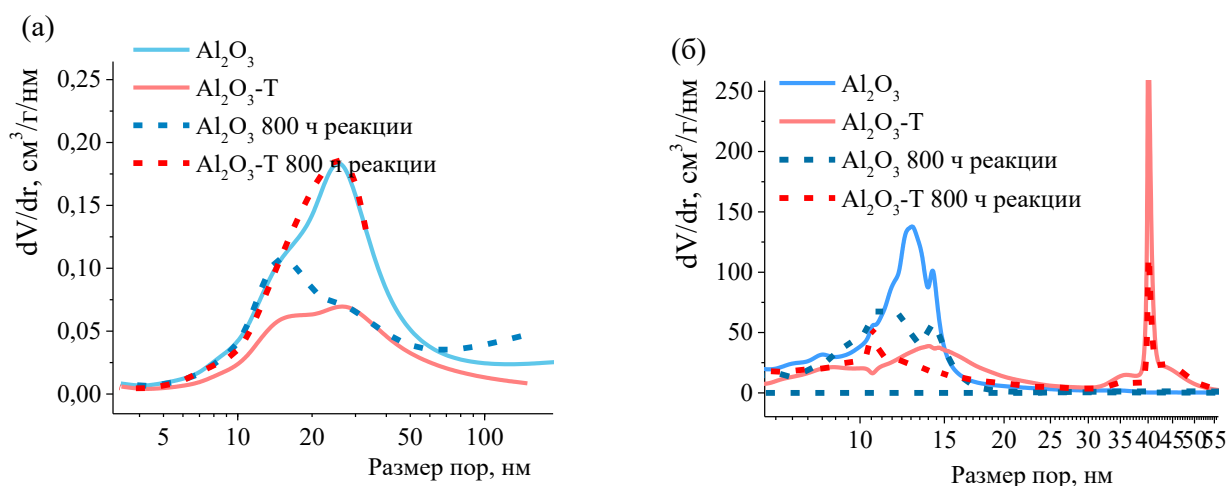


Рисунок 79 – Распределение пор по размерам по данным низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (а) и ртутной порометрии (б) катализаторов I стадии трехстадийной гидропереработки тяжелой

нефти (сплошные линии относятся к исходным, прерывистые – к отработанным катализаторам)

Таким образом, длительные каталитические испытания показали многократно улучшенную стабильность иерархических катализаторов по отношению к коксованию и отложениям сульфидов металлов. Судя по всему, иерархическая текстура с большими транспортными порами около 180 нм и устьями 40 нм обеспечивает хорошее распределение реагента по объему гранулы. В противном случае, мезопоры с размером 15 нм ( $N_2/77K$ ) оказываются слабо вовлеченными в процесс гидропереработки из-за диффузионных затруднений и быстрой блокировки пористой структуры.

#### **5.4.2. II стадия с NiMoS катализаторами гидроочистки**

##### *Свойства исходных катализаторов*

Нефтепродукт, наработанный на иерархическом катализаторе «защитного» слоя, был запущен во II стадию гидропереработки на мезопористом NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и иерархическом NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т катализаторах гидроочистки (Рисунок 76). По данным РФЛА-СИ, мезопористый катализатор содержит 11,2 вес.% Мо и 3,6 вес.% Ni, в то время как иерархический образец в процессе пропитки поглощает несколько большее количество предшественника АК – 12,6 вес.% Мо и 3,9 вес.% Ni. Для оценки абсолютной активности катализаторов был также использован коммерческий катализатор гидроочистки COSMO-80 с размером мезопор 15 нм, содержащий по данным АЭС 13,3 вес.% Мо, 3,9 вес.% Ni, 1,76 вес.% Р, по данным РФЛА-СИ – 12,4 вес.% Мо и 3,6 вес.% Ni. Гранулы коммерческого катализатора имеют форму трилистника с меньшими размерами 1×3 мм по сравнению с катализаторами, приготовленными в настоящей работе (3×3 мм).

Исследование кислотных характеристик нанесенных катализаторов методом ТПД-NH<sub>3</sub> выявило появление во всех образцах новых кислотных центров средней силы, которые следует отнести к кислотным группам активного компонента в оксидной форме. Число кислотных центров в темплатном NiMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т составило 0,17 ммоль/г, в мезопористом NiMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,25 ммоль/г, и коммерческом катализаторе COSMO-80 – 0,40 ммоль/г, по-видимому, за счет более дисперсного активного компонента и более высокой удельной поверхности носителя. Принимая во внимание небольшое отличие в кислотности для носителей, можно утверждать, что повышенная концентрация кислотных групп в NiMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе означает большую дисперсность активного компонента по сравнению с NiMoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т. Сдвиг кривой десорбции NH<sub>3</sub> в высокотемпературную область также означает большую силу кислотных центров для мезопористого образца (Рисунок 80).

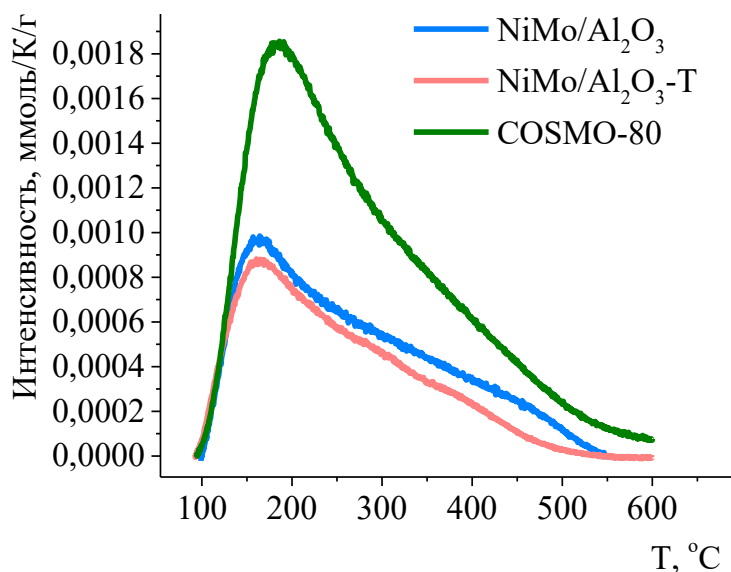


Рисунок 80 – Данные термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub> для катализаторов II стадии гидропереработки тяжелой нефти

Мезопористый и иерархический катализаторы показывают те же особенности мезопористой и макропористой текстуры, что и их носители – катализаторы «защитного» слоя I стадии гидропереработки (Таблица 24). В частности, иерархический катализатор имеет меньшую удельную поверхность и объем мезопор в единицу объема одновременно с более широким распределением мезопор по размеру с максимумом при 18 нм и 45 нм (Hg порометрия), вероятно, за счет частичного растворения носителя в процессе нанесения активного компонента. Данные N<sub>2</sub>/77K показывают еще более широкое распределение пор по размерам от 10 нм до 100 нм с максимумами при 16 и 38 нм (Рисунок 82).

Таблица 24 – Текстурные характеристики\* и элементный состав методом РФЛА-СИ для катализаторов II стадии гидропереработки тяжелой нефти

Образец	S <sub>N2</sub> , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	V <sub>N2</sub> , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	S <sub>Hg</sub> , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	V <sub>Hg</sub> , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Mo, вес.%	Ni, вес.%	V, вес.%
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207	0,62	126	0,46	11,2	3,6	<ПО
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 300 ч	121	0,40	139	0,37	10,9	3,2	0,62
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T	152	0,42	78	0,55	12,6	3,9	<ПО

Образец	S <sub>N2</sub> , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	V <sub>N2</sub> , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	S <sub>Hg</sub> , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	V <sub>Hg</sub> , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Mo, вес.%	Ni, вес.%	V, вес.%
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 300 ч	82	0,25	110	0,47	10,9	3,3	1,16
COSMO-80	345	0,72	114	0,35	12,5	3,6	<ПО
COSMO-80 300 ч	112	0,38	133	0,34	12,9	3,5	0,72

\*Текстурные величины нормированы на объем катализатора, для исходных данных см. Приложение 38.

COSMO-80 имеет наиболее высокую удельную поверхность и объем мезопор среди всех катализаторов II стадии гидропереработки согласно N<sub>2</sub>/77 К. Размер мезопор данного образца по данным ртутной порометрии составляет наименьшую величину – 13 нм против 15 нм для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 18 нм для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т.

#### *Каталитические испытания*

Активность серии катализаторов гидроочистки была исследована на примере 300-часовых испытаний по гидропереработке нефтепродуктов, полученных на иерархическом катализаторе I стадии, в следующих условиях: 420 °С, 7 МПа, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. соотношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, режим идеального вытеснения.

Как и ожидалось, введение в катализатор NiMoS активного компонента существенно улучшает качество получаемых нефтепродуктов за счет дополнительного гидрирования и гидрогенолиза сырья (Рисунок 81). Тем не менее, анализ плотности, вязкости и степени извлечения серы позволяет построить следующий ряд по улучшению характеристик нефтепродуктов: NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < COSMO-80 < NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т.

Наиболее низкие значения плотности (0,920 г/см<sup>3</sup>) и кинематической вязкости (110 сСт) были достигнуты на иерархическом образце, поскольку эти характеристики сильно зависят от количества высокомолекулярных компонентов. Макропоры NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т катализатора обеспечивают более легкий доступ этих соединений к расположенным в мезопорах активным центрам, что было также подтверждено в экспериментах по I стадии гидропереработки. Степень обессеривания сырья для иерархического образца хотя и остается самой высокой (54%), но все же не сильно отличается от ГОС мезопористых катализаторов (47-50%). Поскольку сера присутствует в сырье в составе самых разных соединений – начиная от меркаптанов, тиофенов и заканчивая асфальтенами – некоторая часть серосодержащих молекул



может подвергаться превращениям в мезопорах катализатора без заметных диффузионных затруднений.

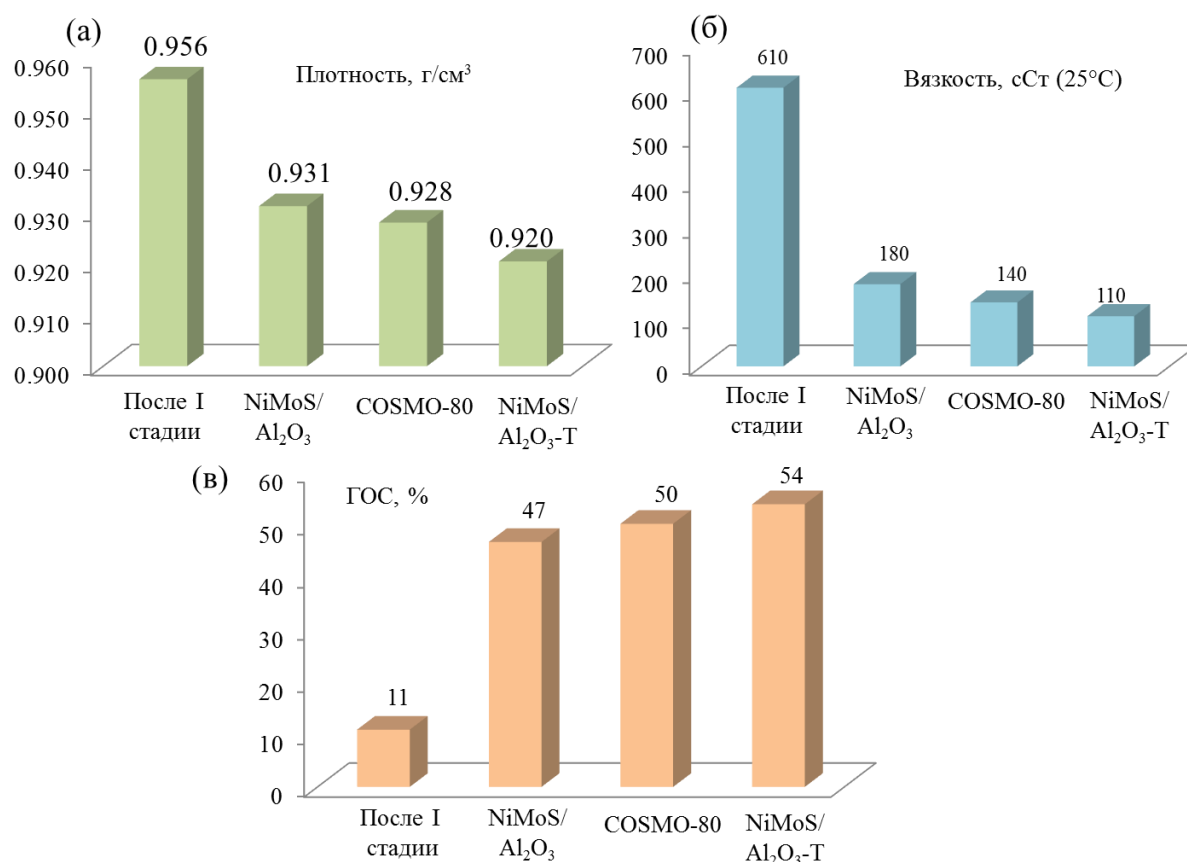


Рисунок 81 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после II стадии гидропереработки тяжелой нефти на мезопористом, коммерческом и иерархическом катализаторах: плотность при 25°C (а), вязкость при 25°C (б) и степень обессеривания (в). Условия процесса 420 °C, 70 атм, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. отношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, 300 ч

Несмотря на меньший размер и объем мезопор, коммерческий катализатор COSMO-80 проявляет большую активность в гидропереработке по сравнению с NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во-первых, это может объясняться более высокой удельной активностью NiMoS фазы, промотированной добавками P, вероятно, для улучшения дисперсности и сульфидируемости активного компонента. Во-вторых, гранулы коммерческого катализатора имеют гораздо меньший размер, и, следовательно, большую внешнюю площадь поверхности в единице объема. Благодаря этому вклад внешнедиффузионных затруднений (между реакционной смесью и гранулой) в процесс диффузии в случае COSMO-80 катализатора должен быть существенно ниже, чем для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T.

Содержание металлов в нефтепродуктах II стадии согласно методу РФЛА-СИ лежит в диапазоне 50-90 мкг/г для V и 20-30 мкг/г для Ni на различных катализаторах. К сожалению,

большая погрешность определения концентрации металлов в нефти не позволила достоверно сравнить активности изучаемых катализаторов в ГДМ.

В целом, характеристики плотности, вязкости и содержания примесей S, V, Ni в нефтепродуктах, полученных на II стадии гидропереработки тяжелой нефти, приближены к требованиям для высоковязких судовых топлив марок ИФО-100, RMD 80, RME 180, RMG 180<sup>1</sup>.

#### *Свойства отработанных катализаторов*

Катализаторы, испытанные в 300-часовой гидропереработке тяжелой нефти претерпевают небольшое уменьшение концентрации активного компонента, наиболее выраженное для иерархического образца (Таблица 24). Это может быть связано как со смыванием активной фазы в реакционную среду, так и «разбавлением» NiMoS компонента осажденными частицами сульфидов металлов и кокса.

Элементный анализ катализаторов также зафиксировал присутствие ванадия, причем его содержание увеличивается в ряду NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < COSMO-80 < NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т. Увеличение концентрации V в темплатном катализаторе в два раза по сравнению с мезопористым образцом хорошо согласуется с результатами, полученными в предыдущих каталитических экспериментах.

Потеря массы кокса в отработанных катализаторах при термообработке в диапазоне 300-500°C согласно ТГА увеличивается в ряду COSMO-80 < NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т (Приложение 39), что однозначно коррелирует с размером мезопор катализатора. Однако в образцах также присутствует пик потери массы в области 550-750 °С, соответствующий более конденсированным углеродным отложениям. Наибольшее количество высокотемпературного кокса зафиксировано на катализаторе COSMO-80, имеющем наибольшую удельную концентрацию кислотных групп.

Данные низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> показывают уменьшение объема крупных 30-40 нм мезопор для всех катализаторов, что приводит к почти двукратному падению удельной поверхности по БЭТ для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т, и трехкратному снижению – для COSMO-80. По данным ртутной порометрии, NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т после гидропереработки снижают общий объем пор на 25 и 20%, соответственно, в то время как для COSMO-80, имеющего довольно низкий объем пор 0,35 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, заметных изменений этого параметра не обнаружено (Рисунок 82). Для всех исследуемых катализаторов наблюдается смещение размера мезопор в область меньших размеров, указывающее на постепенное

---

<sup>1</sup> Цифры в названии обозначают вязкость топлива при 50°C в сСт

«зарастание» устьев мезопор отложениями кокса и металлов. Примечательно, что в иерархическом образце замечено некоторое сужение 45 нм мезопор, соединяющих сферические полости, что, скорее всего, говорит об активном протекании каталитических превращений на их поверхности.

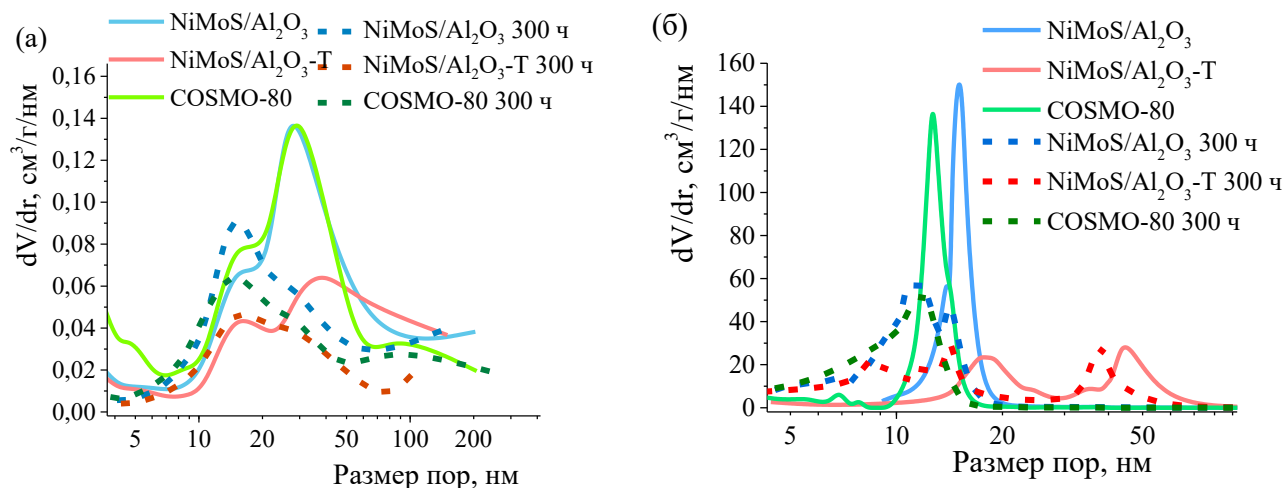


Рисунок 82 – Распределение пор по размерам по данным  $N_2/77K$  (а) и ртутной порометрии (б) для катализаторов II стадии трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти (сплошные линии относятся к исходным, а прерывистые – к отработанным катализаторам)

Таким образом, все перечисленные катализаторы спустя 300 ч гидропереработки претерпевают сужение и частичную блокировку пор, сопровождающуюся потерей удельной поверхности и объема пор. Достаточно небольшое по меркам промышленной технологии время пребывания образцов в реакторе не позволяет обнаружить существенные отличия в динамике их дезактивации. Принимая во внимание более высокую гидрирующую активность катализаторов с нанесенным NiMoS активным компонентом, можно ожидать, что заметные различия в их текстурных характеристиках будут наблюдаться позже, чем через 200-400 ч после начала реакции, как это происходило на I стадии гидропереработки тяжелой нефти.

Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о образовании нанодисперсной фазы сульфидов Mo и Ni во всех катализаторах после реакции (широкий заметный рефлекс  $2\theta=14-15^\circ$ ), а также продуктов их окисления на воздухе с образованием малоинтенсивных узких сигналов от соответствующих сульфатов и оксидов ( $2\theta=22^\circ, 31^\circ, 50^\circ, 55^\circ$ ) (Приложение 35). По причине быстрого окисления сульфидных катализаторов на воздухе, которое может иметь место при экстракции отработанных катализаторов толуолом для удаления остатков сырья и нефтепродуктов, данные РФА не позволяют достоверно судить о различиях в размере

кристаллитов активного компонента для катализаторов с различной текстурой. Данные рентгенофлуоресцентного анализа отработанных катализаторов согласуются активностью катализаторов в ГОС и ГК – содержание ванадия растет в ряду NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < COSMO-80 < NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т. Таким образом, в длительных каталитических испытаниях иерархическая текстура оказывает влияние на весь спектр протекающих на катализаторе реакций.

### **5.4.3. III стадия с NiMoS катализаторами на модифицированных цеолитом носителях**

#### *Свойства исходных катализаторов*

Нефтепродукты, наработанные на II стадии на мезопористом NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и иерархическом NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т катализаторах гидроочистки, были запущены в III стадию гидропереработки на мезопористой и иерархической серии катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга (Рисунок 76). Для увеличения крекирующей способности в катализатор был введен цеолит в количестве 15 вес.% по отношению к носителю. Чтобы исследовать влияние диффузионных затруднений на активность катализатора в ГК тяжелых фракций, в качестве модельной добавки цеолита были выбраны микрокристаллы и нанокристаллы сильнокислого ZSM-5. Полученные композитные носители получили сокращенные названия AZ(-Т)-микро и AZ(-Т)-нано, соответственно. Для оценки влияния цеолита на свойства нефтепродуктов в условиях III стадии гидропереработки также были испытаны катализаторы сравнения NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т и NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Микрокристаллы ZSM-5 представляют собой агрегаты размером около 200-800 нм овальной морфологии с модулем Si/Al = 50, площадью поверхности 663 м<sup>2</sup>/г, общим объемом пор 0,42 см<sup>3</sup>/г и объемом микропор 0,26 см<sup>3</sup>/г. Нанокристаллы ZSM-5 имеют размер порядка 100 нм, модуль Si/Al = 50, площадь поверхности 664 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор 0,61 см<sup>3</sup>/г, объем микропор 0,26 см<sup>3</sup>/г (Рисунок 83, Приложение 40).

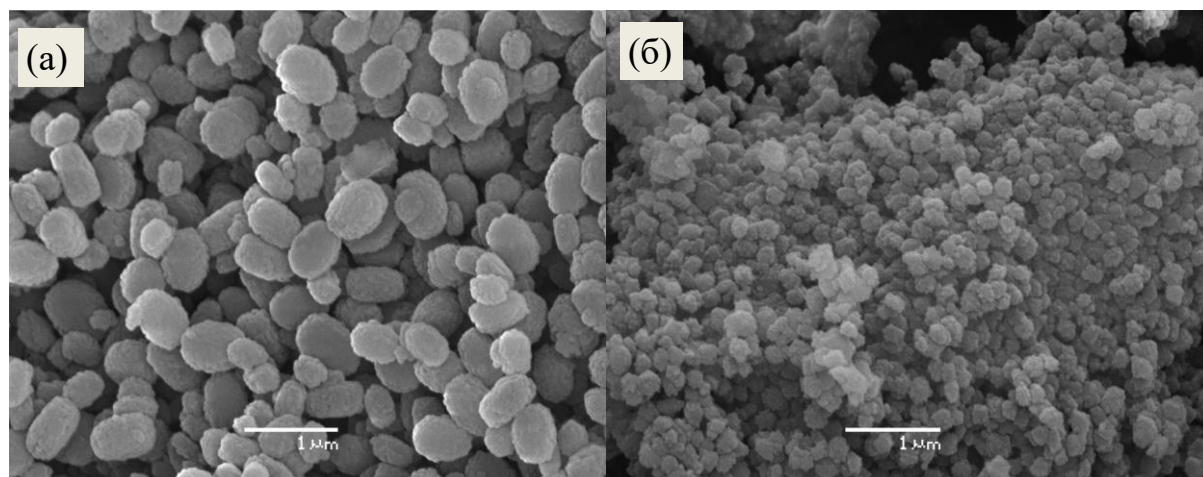


Рисунок 83 – Снимки СЭМ микрокристаллов (а) и нанокристаллов (б) цеолитов ZSM-5, использованных для приготовления носителей для катализаторов III стадии

Введение добавок цеолита в мезопористой серии образцов приводит к почти двукратному увеличению удельной поверхности по БЭТ для NiMoS/AZ-нано и небольшому увеличению – для NiMoS/AZ-микро по сравнению с мезопористым алюмооксидным катализатором. Также при введении наноцеолитов в состав носителя общий объем пор композита снижается, а в случае с микрокристаллами цеолита – увеличивается за счет появления дополнительных мезопор  $< 20$  нм (Приложение 41).

Модификация иерархических носителей добавками цеолита не приводит к значительному увеличению поверхности, характерному для микропористых материалов. Согласно методу  $N_2/77K$ , удельные поверхности образцов, модифицированных нано- и микроцеолитами, составляют всего 65 и 159  $m^2/g$ , соответственно. Это может объясняться частичным спеканием микропористой текстуры цеолита при выгорании темплата во время прокаливания носителя при 800 °С. Процесс спекания для наноцеолитов, по-видимому, протекает более интенсивно. Микрокристаллы в большей степени сохраняют свою морфологию при термообработке и формируют композит с большим общим объемом пор, как и в случае с мезопористым аналогом.

За счет большего объема пор серия иерархических катализаторов в процессе пропитки носителя поглощает чуть более высокую концентрацию активного компонента – 12-13 вес.% Мо и 4 вес.% Ni против 8-10 вес.% Мо и 2-3 вес.% Ni для мезопористой серии. По этой причине, учитывая более низкие удельные поверхности, дисперсность активной фазы в иерархической серии образцов должна быть ниже.

Таблица 25 – Текстуальные характеристики\* и элементный состав методом РФЛА-СИ для катализаторов III стадии

Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Mo, вес.%	Ni, вес.%	V, вес.%
Мезопористая серия							
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	198	0,71	146	0,52	8,6	2,8	<ПО
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 ч	143	0,59	170	0,48	8,9	2,8	0,16
NiMoS/AZ-нано	374	0,71	94	0,41	9,8	3,2	<ПО
NiMoS/AZ-нано 200 ч	142	0,46	118	0,41	9,9	2,8	0,15
NiMoS/AZ-микро	228	0,59	185	0,56	7,8	2,4	<ПО
NiMoS/AZ-микро 200 ч	113	0,33	150	0,61	7,0	2,2	0,10
Иерархическая серия							
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	65	0,33	88	0,55	12,2	3,9	<ПО
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 200 ч	96	0,33	109	0,52	11,8	3,5	0,07
NiMoS/AZ-Т-нано	93	0,16	71	0,54	13,4	4,2	<ПО
NiMoS/AZ-Т-нано 200 ч	71	0,19	73	0,49	12,3	3,8	0,15
NiMoS/AZ-Т-микро	159	0,40	93	0,58	13,1	4,2	<ПО
NiMoS/AZ-Т-микро 200 ч	62	0,14	141	0,65	10,9	3,5	<ПО

\* Текстуальные величины нормированы на объем катализатора, для исходных данных см.

Приложение 41.

Число кислотных центров мезопористых композитов возрастает по сравнению с оксидом алюминия почти в 4 раза при введении микрокристаллов ZSM-5 (0,34 ммоль/г) и в 3 раза – при введении наноцеолитов (0,24 ммоль/г). Спекание цеолитов в иерархической серии образцов снижает количество кислотных центров до значений 0,23 ммоль/г для композита с микроцеолитом и 0,17 ммоль/г – с наноцеолитом. Тем не менее, эти величины в разы превышают концентрацию кислотных групп в оксиде алюминия. Согласно ТПД-NH<sub>3</sub> во всех образцах (в том числе в чистом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) присутствует как минимум 2 типа кислотных центров – слабые центры в области температур 100-200°С и сильные центры в диапазоне 300-400°С (Рисунок 84 а). Относительная сила указанных групп изменяется незначительно для разных композитов, за исключением образца AZ-Т-нано, в котором слабые центры трансформируются в средние и появляется дополнительный «горб» в области температур 200-300°С, тоже соответствующий кислотным центрам средней силы. Наибольшее смещение кислотных

характеристик композита AZ-T-нано наряду с падением удельной поверхности указывает на частичную трансформацию наноцеолитов, предположительно, в алюмосиликаты и диоксид кремния.

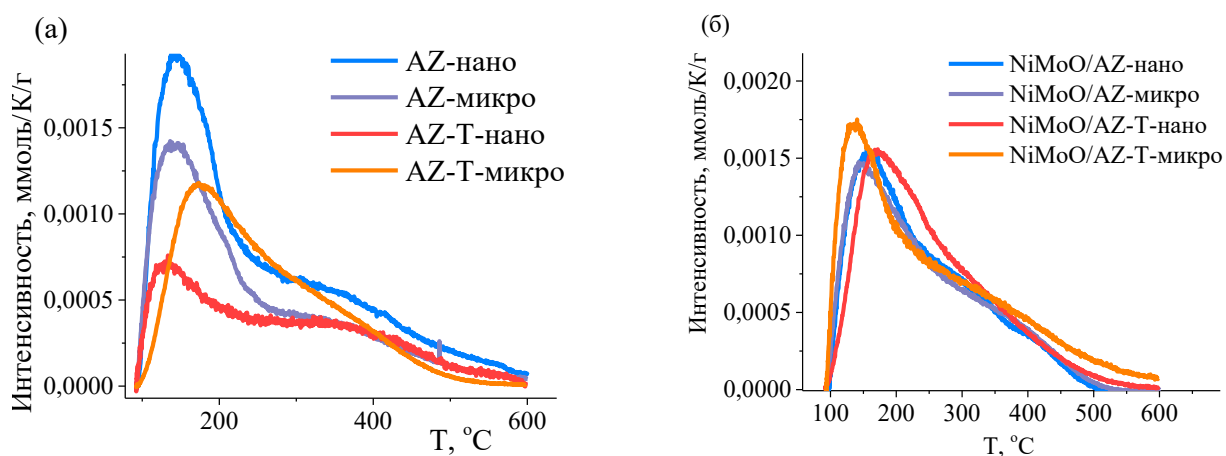


Рисунок 84 – Данные термопрограммируемой десорбции  $\text{NH}_3$  для носителей (а) и катализаторов (б) III стадии гидропереработки тяжелой нефти

Нанесение активного компонента на мезопористую серию носителей, по-видимому, приводит к относительно равномерному покрытию поверхности оксидами NiMo, поскольку число кислотных центров составляет одинаковую величину 0,28-0,29  $\text{mmol/g}$  для всех нанесенных катализаторов (Рисунок 84 б). В иерархической серии катализаторов, напротив, число кислотных центров растет при переходе от NiMoO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Т (0,25  $\text{mmol/g}$ ) к композитным образцам с наноцеолитом (0,30  $\text{mmol/g}$ ) и микроцеолитом (0,34  $\text{mmol/g}$ ). Примечательно, что для NiMoO/AZ-T-нано характерно смещение пика десорбции  $\text{NH}_3$  в область более сильных центров, а для NiMoO/AZ-T-микро – в область более слабых, хотя доля сильных центров с температурой десорбции  $>350$   $^\circ\text{C}$  в этом образце остается самой высокой. Учитывая относительно невысокие удельные поверхности образцов, можно предположить образование менее дисперсных частиц активного компонента для NiMoO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Т и NiMoO/AZ-T-нано катализаторов.

#### *Каталитические испытания*

Активность мезопористой и иерархической серий катализаторов гидроочистки/гидрокрекинга была исследована на примере 200-часовых испытаний по гидропереработке нефтепродуктов, полученных на мезо- и макропористых катализаторах на II

стадии. Испытания проводили в следующих условиях: 420°C, 7 МПа, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. соотношение Н<sub>2</sub>/сырье 1000, 200-300 ч, режим идеального вытеснения.

III стадия гидропереработки позволяет еще больше улучшить качество нефтепродуктов благодаря более глубокому гидрокрекингу и гидроочистке (Рисунок 85). Степень извлечения серы из нефтепродуктов для всех мезопористых образцов одинакова и составляет 71-72%. Согласно литературным данным [167], протекание реакций ГОС, как правило, очень чувствительно к кислотности и удельной поверхности катализатора, однако в данных экспериментах такой картины не наблюдается. По всей вероятности, диффузионные затруднения не позволяют серосодержащим соединениям эффективно проникать в микропоры или на внешнюю поверхность цеолита. Поэтому активности в ГОС для образцов, модифицированных цеолитом, не отличаются от NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

Для серии мезопористых катализаторов также удалось понизить вязкость продуктов до значения 75-100 сСт (25°C) и плотность до величины 0,914-0,912 г/см<sup>3</sup>, причем обе характеристики уменьшаются в ряду NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMoS/AZ-нано > NiMoS/AZ-микро. Вязкость и плотность нефтепродуктов – параметры, тесно связанные с количеством высокомолекулярных компонентов – должны коррелировать со способностью катализатора расщеплять и гидрировать крупные молекулы и эффективно выводить их из пор в реакционную среду. Учитывая схожую кислотность двух последних катализаторов и, скорее всего, близкую дисперсность активного компонента, можно предположить, что образец с добавками микроцеолита проявляет наибольшую активность в гидрокрекинге тяжелых компонентов сырья благодаря увеличенному объему мезопор. Катализатор с добавками наноцеолита показывает меньшую эффективность по сравнению с микроцеолитным за счет меньшего объема пор, но более высокую активность по сравнению с NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет наличия необходимых для интенсивного гидрокрекинга кислотных центров.

В случае иерархической серии катализаторов вязкость нефтепродуктов, напротив, возрастает в ряду NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < наноцеолитный катализатор < микроцеолитный катализатор. Плотность продуктов в этом ряду сначала увеличивается для образца с добавками наноцеолита (0,916 г/см<sup>3</sup>), а затем значительно падает (0,881 г/см<sup>3</sup>) для катализатора с добавкой микрокристаллов ZSM-5. Степень извлечения серы также изменяется неоднозначно – уменьшается с 75 до 69% при переходе от NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к образцу с наноцеолитами и увеличивается до 80% для катализатора с микроцеолитами. Увеличение вязкости с одновременным падением плотности характерно для нефти, претерпевающей потерю коллоидной стабильности, сопровождающейся выпадением тяжелых компонентов в осадок и



образованием более легкой фракции. Стоит отметить, что появление большого количества кокса на стенках реактора и внешней поверхности катализатора было зафиксировано в эксперименте с NiMoS/AZ-T микро.

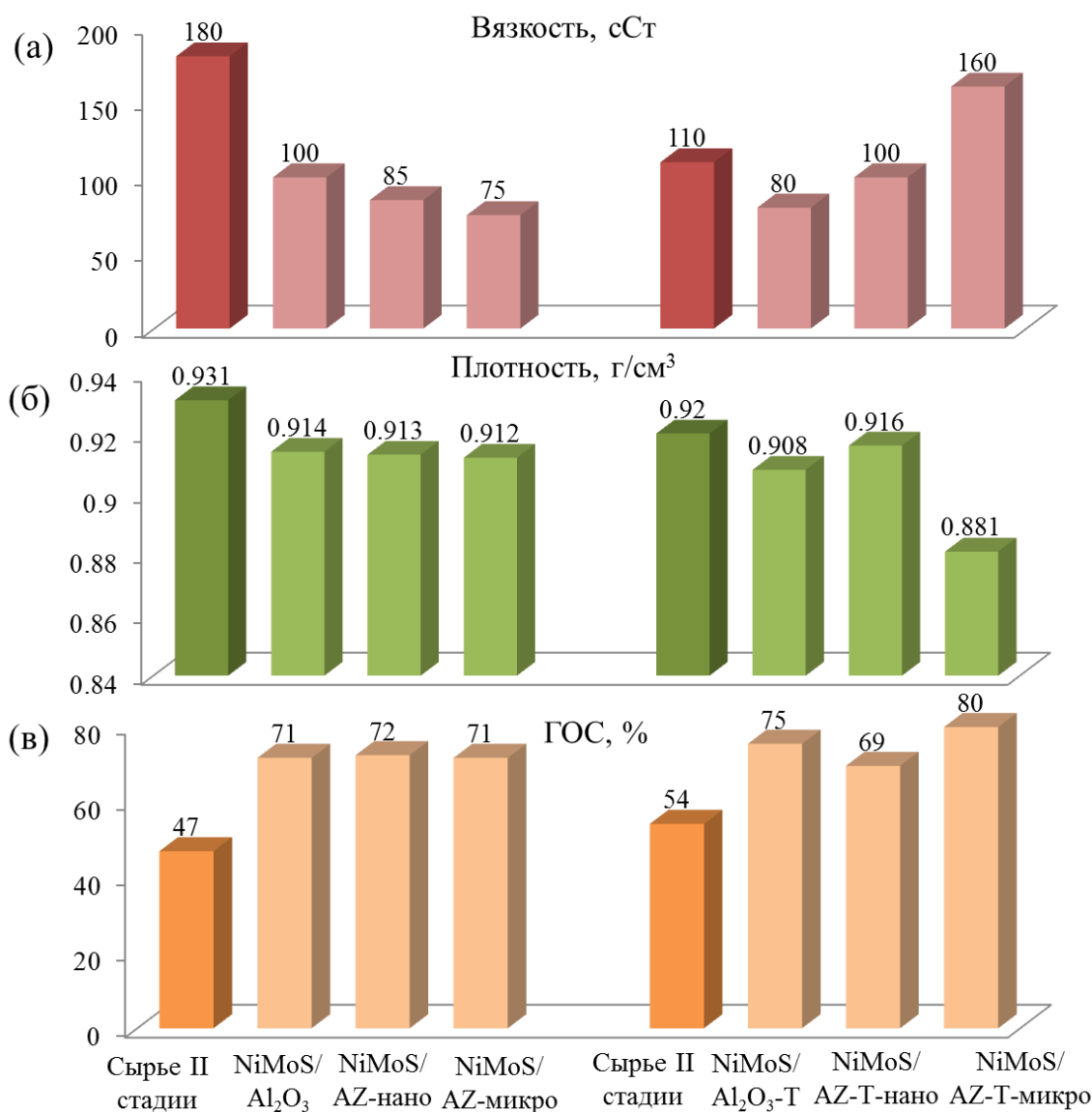


Рисунок 85 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после III стадии гидропереработки тяжелой нефти на иерархической и мезопористой серии катализаторов: плотность при 25°C (а), вязкость при 25°C (б) и степень обессеривания (в). Условия процесса 420 °C, 7 МПа, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. отношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, 200 ч

Причина потери коллоидной стабильности сложных нефтяных смесей в процессе гидропереработки состоит в чрезмерной конверсии ароматического сырья в насыщенные углеводороды, которые являются плохим растворителем для смол и асфальтенов. Асфальтеновые молекулы, в свою очередь, в условиях реакции отщепляют алифатические

хвосты и тоже становятся нерастворимыми в нефтях и парафинах. Таким образом, высокая крекирующая и гидрирующая активность катализатора в гидропереработке тяжелых углеводородов хоть и позволяет проводить глубокую гидроочистку, однако ведет к потере коллоидной стабильности сырья, что является крайне нежелательным процессом с технологической точки зрения.

Высокая крекирующая активность катализатора с добавками микроцеолита обусловлена большим количеством сильных кислотных центров, доступных для тяжелых компонентов благодаря наличию транспортных макропор. Высокая гидрирующая активность, по-видимому, также связана с доступностью активного компонента. Для контролируемого снижения активности катализатора в вышеуказанных реакциях было решено понизить температуру процесса. Уменьшение температуры с 420 до 350°C позволяет значительно снизить вязкость до 100 сСт и повысить плотность нефтепродуктов до 0,917 г/см<sup>3</sup>. Однако степень обессеривания также показывает снижение до 60% за счет уменьшения интенсивности ГК (Рисунок 86).

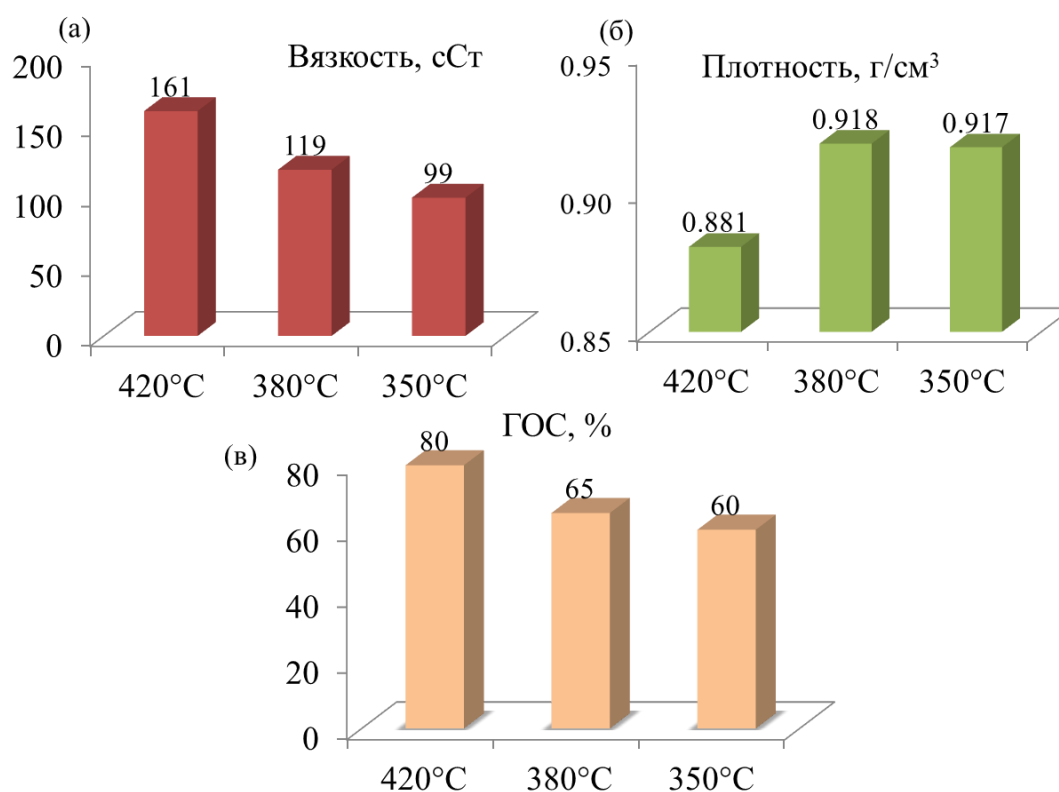


Рисунок 86 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после III стадии гидропереработки тяжелой нефти на иерархическом катализаторе NiMoS/AZ-T микро при различных температурах: вязкость при 25 °C (а), плотность при 25 °C (б) и обессеривание (в). (7 МПа, нагрузка 1 ч<sup>-1</sup>, об. отношение H<sub>2</sub>/сырье 1000, 72 ч)

Таким образом, регулируя условия процесса, можно достичь оптимального режима переработки сырья на заданном катализаторе. Однако в случае углеводородов с большим содержанием тяжелых компонентов не рекомендуется использовать катализаторы с высокой крекирующей и гидрирующей активностью.

#### *Свойства отработанных катализаторов*

Мезопористая серия катализаторов показывает примерно одинаковое количество коксовых отложений на поверхности после реакции, выгорающих в температурном диапазоне 300-500°C (19-21 вес.%). По-видимому, диффузионные затруднения не позволяют тяжелым компонентам нефти эффективно проникать в поры катализатора и претерпевать превращения на различных кислотных и NiMoS центрах, и потому содержание кокса в катализаторах с заведомо различным составом оказывается идентичным (Рисунок 87, Приложение 42).

В иерархической серии образцов содержание кокса, в целом, выше (25-34%), что хорошо согласуется с гипотезой о снижении диффузионных затруднений для реагента. Наибольшее количество кокса наблюдается для наиболее кислого и активного в гидрокрекинге образца NiMoS/AZ-T микро.

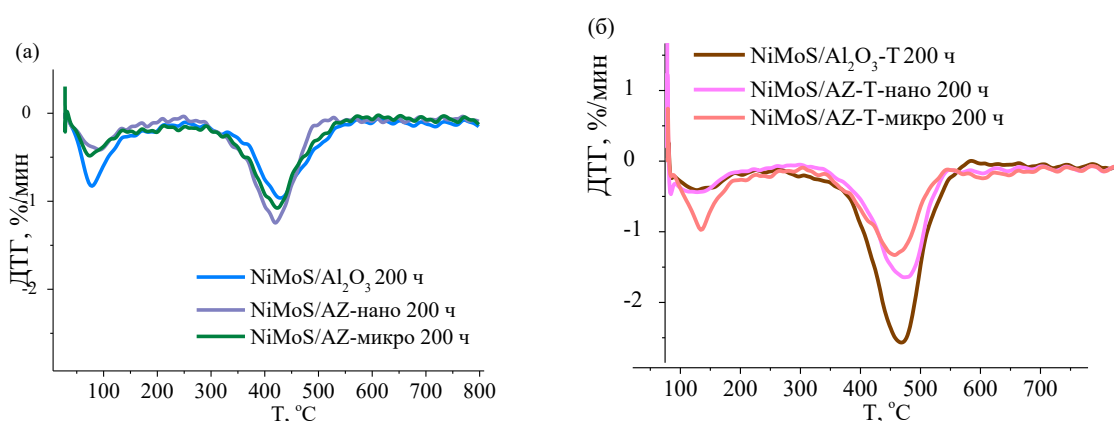


Рисунок 87 – Сравнение данных дифференциального термического анализа для мезопористой и иерархической серии катализаторов III стадии гидропереработки

Все испытанные в гидропереработке мезопористые катализаторы показывают уменьшение  $S_{БЭТ}$ , наиболее заметное для NiMoS/AZ-микро (на 40%) и NiMoS/AZ-нано (в 2 раза). Наибольшее падение  $S_{БЭТ}$  для последнего образца ожидаемо ввиду блокировки внешней поверхности наноцеолитов отложениями кокса. NiMoS/AZ-микро претерпевает меньшее «зарастание» поверхности благодаря образованию дополнительных мезопор 40-50 нм (Приложение 41).

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для мезопористой серии образцов согласно  $N_2/77\text{ K}$  и ртутной порометрии показывают небольшое уменьшение размера и объема пор, причем в первую очередь происходит уменьшение именно мезопор большего размера (Рисунок 88 а) вследствие их большей вовлеченности в каталитические превращения.

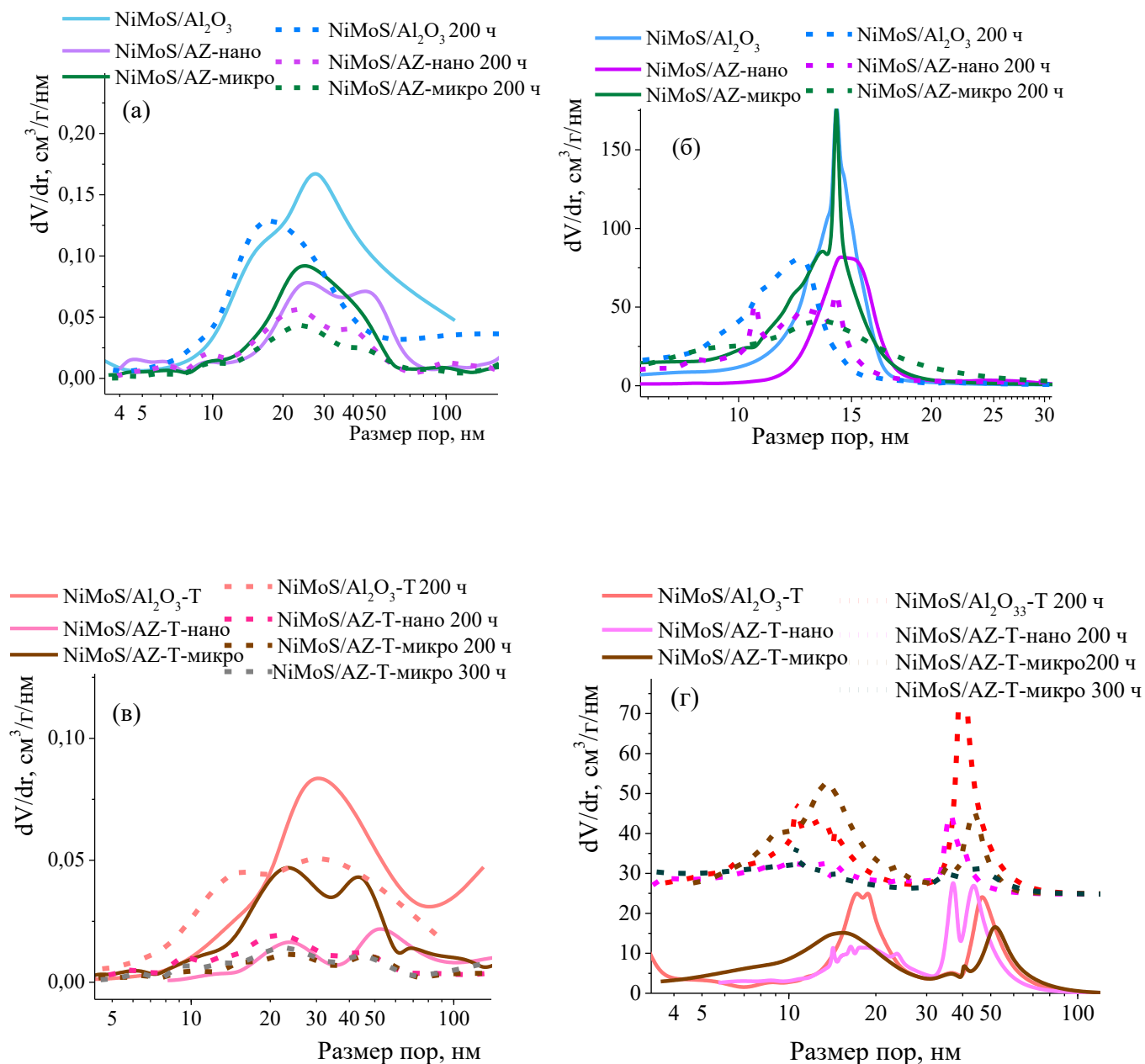


Рисунок 88 – Распределение пор по размерам по данным  $N_2/77\text{K}$ (а,в) и ртутной порометрии (б,г) для мезопористой и иерархической серии катализаторов III стадии (сплошные линии - исходные, прерывистые – отработанные катализаторы)

Весьма неожиданным оказалось увеличение после гидропереработки общего объема пор катализатора с микроцеолитом на 20% за счет образования крупных мезопор около 50 нм, в то время как объем пор NiMoS/AZ-нано остается неизменным (хотя и в этом случае тоже зафиксировано появление небольшого количества мезопор 20-40 нм), а для алюмооксидного катализатора - падает (Таблица 25, Приложение 41). Возможным объяснением этому явлению может быть реконструкция текстуры катализатора в условиях гидропереработки за счет спекания частиц цеолита с образованием менее объемной фазы алюмосиликатов или диоксида кремния, что также подтверждается уменьшением интенсивности соответствующих рефлексов РФА (Приложение 35).

Образцы иерархической серии показывают такие же корреляции в изменении текстурных свойств, что и мезопористые катализаторы, за исключением того, что образцы NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т показывают 50% увеличение удельной поверхности по БЭТ, по всей вероятности, за счет появления мелкодисперсных отложений кокса и сульфидов металлов на поверхности макропор (Рисунок 88). В случае NiMoS/ AZ-Т-нано и в особенности NiMoS/AZ-Т-микро удельная площадь поверхности снижается именно за счет чрезмерно высокой гидрокрекирующей активности катализатора, приводящей к расслаиванию сырья и осаждению асфальтенов на внешней поверхности частиц цеолитов.

Аналогично микроцеолитному катализатору мезопористой серии, иерархический образец NiMoS/AZ-Т-микро также показывает увеличение общего объема пор, судя по всему, за счет образования дополнительных мезопор в области 5-20 нм.

Таким образом, мезопористая серия катализаторов, модифицированных цеолитом с различным размером частиц, показывает умеренную дезактивацию отложениями кокса ввиду умеренной активности катализатора из-за диффузионных затруднений. Дезактивация иерархических цеолитсодержащих образцов протекает более интенсивно ввиду большей степени использования катализатора. Обнаружено, что катализаторы с микрокристаллическим цеолитом увеличивают свой общий удельный объем пор после гидропереработки, что, по-видимому, говорит о частичной реконструкции цеолита в достаточно жестких условиях реакции (420°C, 7 МПа). Для катализаторов с наноцеолитом также обнаружены признаки реконструкции в процессе гидропереработки, хотя и менее заметные.

На рентгенограммах всех образцов после реакции наблюдается образование широкого заметного рефлекса нанодисперсных сульфидов молибдена и никеля ( $2\theta=14-15^\circ$ ), как и в случае катализаторов после второй стадии гидропереработки нефти (Приложение 35). Примечательно, что в случае катализаторов с микроцеолитами и в особенности наноцеолитами сигнал от

активного компонента оказывается наименее интенсивным, что может косвенно свидетельствовать в пользу более диспергированных частиц NiMoS на этих образцах по сравнению с катализаторами без цеолита. Рентгенофлуоресцентный анализ отработанных катализаторов свидетельствует о том, что обе серии катализаторов третьей стадии, в среднем, имеют невысокое содержание ванадия по сравнению с катализаторами второй стадии, даже с поправкой на различное время в реакции. Это, скорее всего, говорит о быстром коксовании поверхности образцов третьей стадии, которое затрудняет процесс сорбции V-содержащих комплексов на льюисовские центры носителя.

#### **5.4.4. Фракционный состав нефтепродуктов на каждой стадии гидропереработки**

Исследование фракционного состава нефтепродуктов, полученных на I стадии гидропереработки, показало, что использование высоких температур 480 °C и иерархического катализатора позволяет увеличить суммарное количество фракций с  $T_{кип} < 550^{\circ}\text{C}$  (бензиновая, дизельная и вакуумный газойль) с 57 до 64 % за счет каталитического и термического гидрокрекинга более тяжелых компонентов, причем наибольший рост наблюдался для доли дизельных компонентов (Рисунок 89).

Гидропереработка на всех NiMoS нанесенных катализаторах II стадии при 420 °C повышает долю фракций с  $T_{кип} < 550^{\circ}\text{C}$  до примерно одинакового значения 71% за счет увеличенной гидрирующей и крекирующей активности.

Нефтепродукты после III стадии гидропереработки на серии мезопористых катализаторов показывают долю фракций с  $T_{кип} < 550^{\circ}\text{C}$  около 74-75%. При этом наибольшее содержание легких ( $< 360^{\circ}\text{C}$ ) и наименьшее количество сверхтяжелых фракций наблюдалось для катализатора, модифицированного наноцеолитами, по-видимому, за счет более умеренной активности в гидрокрекинге. В случае иерархической серии, не испытывающей заметных диффузионных затруднений, наблюдается увеличение доли фракции  $< 550^{\circ}\text{C}$  на 1% для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т по сравнению с мезопористым аналогом, но уменьшение этой доли на 1% для NiMoS/AZ-Т-нано, по-видимому, из-за меньшей активности катализатора в крекинге и гидрировании за счет неоптимального состояния активного компонента. Высокопористый образец с наиболее высокой гидрирующей и крекирующей активностью NiMoS/AZ-Т-микро ведет к повышению доли фракций с  $T_{кип} < 550^{\circ}\text{C}$  до 84%, однако такой состав нефтепродуктов оказывается неблагоприятным и приводит к выпадению в осадок еще большего количества растворенных в нефти асфальтенов.

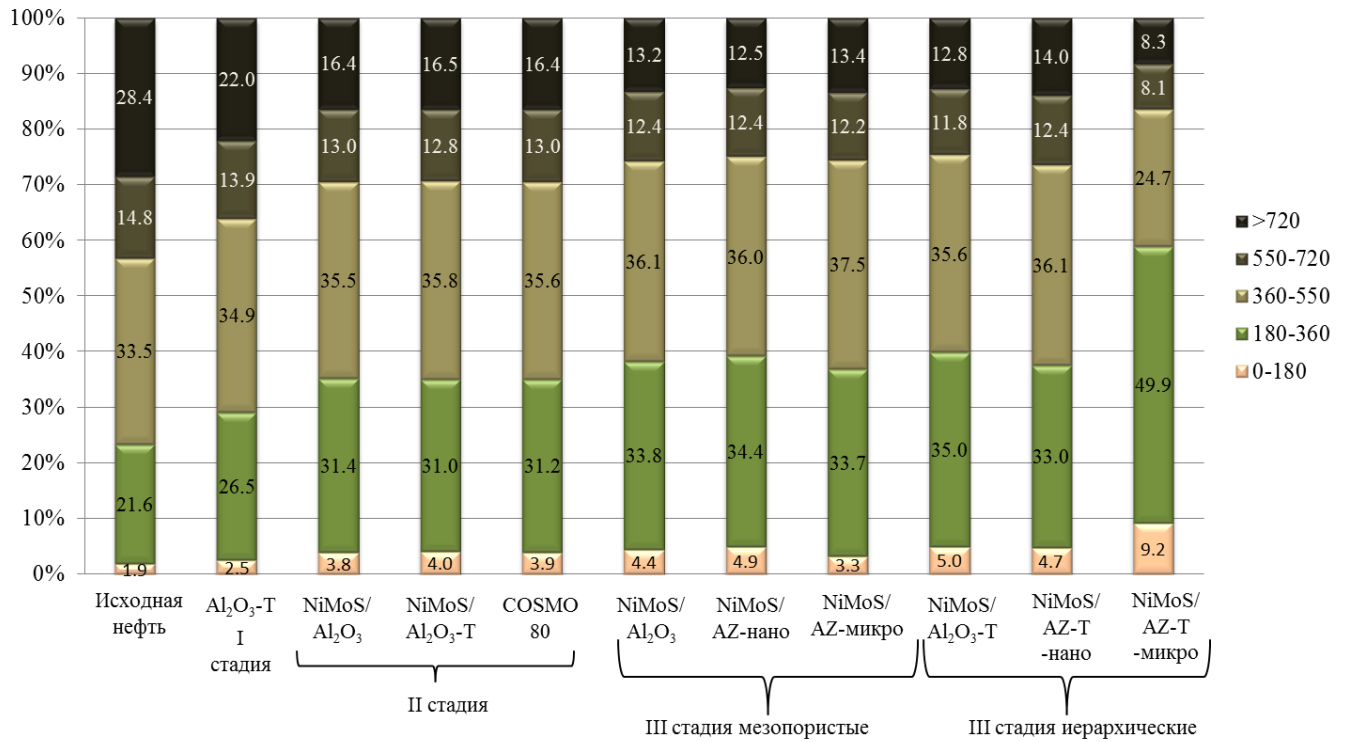


Рисунок 89 – Фракционный состав нефтепродуктов, полученных после каждой стадии гидропереработки

Снижение интенсивности гидрокрекинга на таком катализаторе с уменьшением температуры процесса приводит к падению суммарной доли бензина, дизеля и вакуумного газойля до 72-73 %, как и следовало ожидать (Рисунок 90). Однако, это позволяет сохранить коллоидную стабильность реакционной смеси и предотвратить забивание реактора и поверхности катализатора отложениями тяжелых компонентов.

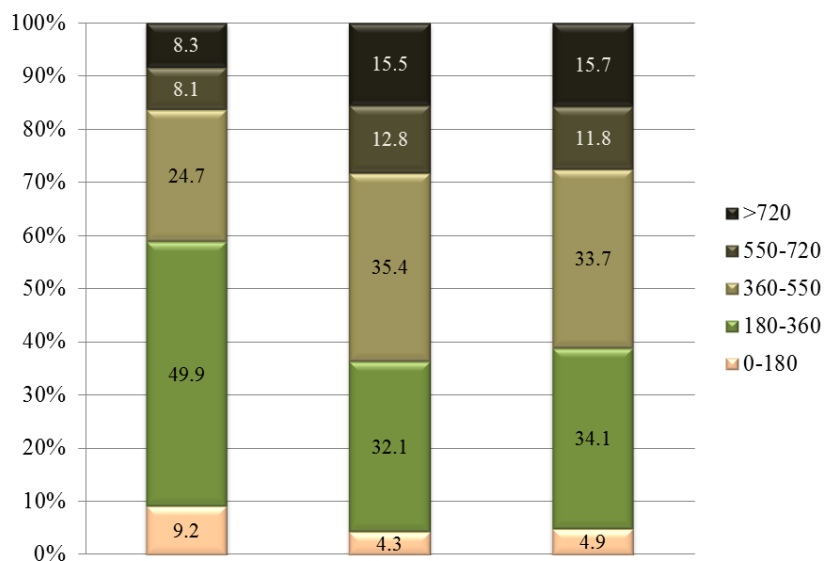


Рисунок 90 – Фракционный состав нефтепродуктов, полученных после III стадии гидропереработки на иерархическом катализаторе NiMoS/AZ-T-микро при различных температурах

## Заключение к разделу 5.4

Разработка крупнопористых катализаторов для гидропереработки тяжелых углеводородов в неподвижном слое является, безусловно, актуальной задачей для российской нефтеперерабатывающей промышленности. В настоящей работе методом *in situ* сульфидирования было доказано наличие значительных диффузионных затруднений в гидропереработке высокосернистой тяжелой нефти в близких к промышленным условиям для катализаторов с мезопорами размером 12 нм. Использование CoMoS или CoNiMoS иерархического катализатора с долей 180 нм макропор 30-50% позволяет заметно увеличить степень использования катализатора и активность в гидрокрекинге тяжелых компонентов, а также удалении серы и металлов по сравнению с мезопористым аналогом.

Продемонстрирована перспективность использования иерархических катализаторов в трехстадийной гидропереработке тяжелой нефти на катализаторах с различной функцией: «защитного» слоя, гидроочистки и глубокой гидроочистки/гидрокрекинга. Длительные эксперименты (800 ч) на катализаторах «защитного слоя»  $Al_2O_3$  выявили, что мезопористый образец с порами 13 нм претерпевает существенное снижение активности в удалении серы спустя 200 ч, металлов – спустя 300 ч, асфальтенов – после 400 ч. Аналогичный катализатор с иерархической текстурой (мезопоры 14 и сферические макропоры 180 нм с устьями около 40 нм) сохраняет свою активность в указанных процессах практически неизменной на протяжении всего эксперимента. Доказано, что причиной повышенной активности и стабильности иерархического катализатора является улучшенная система транспортных пор.

300-часовые испытания катализаторов гидроочистки с NiMoS активным компонентом также подтвердили улучшенную активность иерархического образца в гидрокрекинге, извлечении серы и металлов согласно анализам вязкости, плотности и элементному составу нефтепродуктов. Следует заметить, что различия в качестве нефтепродуктов на иерархических и мезопористых катализаторах, скорее всего, будут еще больше расти с увеличением времени гидропереработки, как это наблюдалось на I стадии.

200-часовые испытания NiMoS катализаторов гидроочистки/гидрокрекинга, модифицированных добавками нано- и микрокристаллов цеолита ZSM-5, показали, что иерархическая текстура носителя, в отличие от мезопористой, обеспечивает доступ тяжелых компонентов к кислотным центрам цеолита, однако чрезмерная крекирующая и гидрирующая активности катализатора приводят к выпадению асфальтенов из насыщенного предельными углеводородами сырья. Тем не менее, активность такого катализатора можно регулировать путем изменения параметров процесса.



## Выводы

1. Разработаны методы дисперсионной полимеризации стирола для получения частиц с различной дисперсностью, формой и характерным размером в диапазоне 0,5-5,0 мкм. Монодисперсные микросферы с карбоксильными группами и диаметром 4 мкм протестированы в качестве носителей флуоресцирующих красителей для иммунодиагностических тест-систем.
2. Разработаны простые и легко масштабируемые методы эмульсионной полимеризации для получения монодисперсных полистирольных и полиметилметакрилатных микросфер с различными функциональными группами ( $-\text{SO}_4^-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_3^+$ ), с диаметром в диапазоне 60-1200 нм и коэффициентом полидисперсности 1-10%. Полученные микросферы апробированы в качестве модельных  $^{14}\text{C}$ -меченых аэрозольных частиц для исследования проникающей способности аэрозолей в органы живых существ, а также в качестве темплатов для приготовления иерархически пористых материалов.
3. Разработан метод темплатного синтеза иерархически пористых  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  с упорядоченной системой макропор с использованием полимерных микросфер в качестве темплата. Ключевыми условиями получения упорядоченной макропористой структуры являются стабильность предшественника на стадии пропитки темплата, образование неорганического каркаса, устойчивого при 100-300°C, и режим прокаливания, обеспечивающий быстрый массо- и теплоотвод в процессе выгорания темплата. Указанный метод малоприменим для масштабного производства носителей и катализаторов, однако применим для создания 3D-упорядоченных макропористых пленок для целей фотокатализа, электрохимии и фотоники.
4. Разработан масштабируемый темплатный метод приготовления гранулированных носителей, катализаторов и сорбентов с неупорядоченной системой макропор на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , природных минералов (алюмосиликаты, сепиолит). Метод дает возможность использования разнообразных предшественников (гидроксидов, гидратированных оксидов, алюмосиликатов), причем размер и объем макропор определяются параметрами темплата, а мезопор – преимущественно свойствами предшественника. Полученный темплатным методом сорбент на основе  $\text{CaO}$  имеет в 2-3 раза большую емкость и на порядок большую скорость регенерации в циклах сорбции/десорбции  $\text{CO}_2$ , а также повышенную стабильность к спеканию по сравнению с традиционным макропористым аналогом за счет увеличения толщины кристаллических стенок.
5. Разработан метод приготовления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием водных суспензий полимерных микросфер, позволяющий получать гранулы с узким распределением макропор по размерам и контролировать их механическую прочность. Подход позволяет задавать текстурные параметры

иерархически пористых образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в следующем диапазоне: удельную поверхность по БЭТ 90-300  $\text{м}^2/\text{г}$ , объем мезопор 0,30-0,65  $\text{см}^3/\text{г}$ , общий объем пор 0,50-1,20  $\text{см}^3/\text{г}$ , механическую прочность на раздавливание 10-35  $\text{кгс}/\text{см}^2$ .

б. Продемонстрирована перспективность применения катализаторов, полученных темплатным методом, в трехстадийной гидропереработке тяжелой нефти. Длительные эксперименты (800 ч) на катализаторах «защитного слоя»  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выявили существенное снижение активности образца с порами 13 нм в гидроочистке и удалении асфальтенов спустя 300-400 ч гидропереработки, в то время как иерархический катализатор (поры 14 нм и 180 нм) сохраняет свою активность в указанных процессах неизменной на протяжении всего эксперимента. 300-часовые испытания NiMoS катализаторов гидроочистки также подтвердили улучшенную активность иерархически пористого образца в гидрокрекинге и гидроочистке. 200-часовые испытания NiMoS катализаторов с добавками нано- и микрокристаллов ZSM-5 показали, что иерархическая текстура носителя, в отличие от мезопористой, обеспечивает доступ тяжелых компонентов к кислотным центрам цеолита, однако чрезмерная крекирующая и гидрирующая активности катализатора приводят к нежелательному расслоению нефтепродуктов. Хотя активность такого катализатора можно регулировать путем изменения температуры процесса, использование добавок с повышенным количеством и силой кислотных центров нежелательно в процессе гидропереработки тяжелого сырья.

## Список сокращений

- ГДАс – гидродеасфальтенизация
- ГДА – гидродеазотирование
- ГК – гидрокрекинг
- ГОС – гидрообессеривание
- ГДМ – гидродеметаллизация
- ДВБ - дивинилбензол
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИСП АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- КК – коллоидный кристалл
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
- НС – неподвижный слой
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПВП – поливинилпирролидон
- ПК – персульфат калия
- ПММА – полиметилакрилат/полиметилакрилатный
- ПС – полистирол/полистирольный
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РФЛА-СИ – рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТГА – термогравиметрический анализ
- т.н. – так называемый

УФ – ультрафиолетовый

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ACVA – 4,4'-азобис(4-циановалериановая кислота); 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)

ААРН – 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид; 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride

ЗДОМ – 3D-упорядоченные макропористые материалы (3D-ordered macroporous material)

EXAFS – спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения;  
Extended X-Ray Absorption Fine Structure

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arshady R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey // *Colloid Polym. Sci.* – 1992. – Vol. 270. – № 8. – P. 717–732.
2. Bayer A.G.F. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk (Процесс производства искусственного каучука): pat. 250690 USA. Germany, – 1909.
3. Wasan D.T., Ginn M.E., Shah D.O. Surfactants in Chemical/Process Engineering. New York: CRC Press, – 1988. 544 p.
4. Warson H., Finch C.A. Applications of Synthetic Resin Latices, Latices in Surface Coatings - Emulsion Paints. John Wiley & Sons, – 2001. 1667 p.
5. Ahmed E.M. Hydrogel : Preparation , characterization , and applications : A review // *J. Adv. Res.* – 2015. – Vol. 6. – № 2. – P. 105–121.
6. Roy D., Cambre J.N., Sumerlin B.S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials // *Prog. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 35. – № 1–2. – P. 278–301.
7. Хайдуков С.В., Зурочка А.В. Расширение возможностей метода проточной цитометрии для клинико-иммунологической практики // *Медицинская Иммунология.* – 2008. – Т. 10. – № 1. – С. 5–12.
8. Lim C.T., Zhang Y. Bead-based microfluidic immunoassays: The next generation // *Biosens. Bioelectron.* – 2007. – Vol. 22. – № 7. – P. 1197–1204.
9. Tighe P.J. et al. ELISA in the multiplex era: Potentials and pitfalls // *PROTEOMICS – Clin. Appl.* – 2015. – Vol. 9. – № 3–4. – P. 406–422.
10. Guyot A., Bartholin M. Design and properties of polymers as materials for fine chemistry // *Prog. Polym. Sci.* – 1982. – Vol. 8. – № 3. – P. 277–331.
11. Sherrington D.C. Polymers as Catalysts // *Br. Polym. J.* John Wiley & Sons, Ltd, – 1980. – Vol. 12. – № 2. – P. 70–74.
12. Pothanagandhi N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. Polyelectrolyte-catalyzed Diels–Alder reactions // *React. Funct. Polym.* – 2016. – Vol. 106. – № Supplement C. – P. 132–136.
13. Walmsley R., Ogunlaja A., Tshentu Z. Fabrication and Functionalization of Polymer Microspheres for Application in Catalysis and in Separation Science. – 2014. – P. 33–94.

14. Leng Y. et al. Highly cross-linked cationic polymer microspheres as an efficient catalyst for facile CO<sub>2</sub> fixation // *Catal. Commun.* – 2016. – Vol. 74. – № Supplement C. – P. 99–103.
15. Buchmeiser M.R. *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis* / ed. Michael R. Buchmeiser. John Wiley & Sons, – 2006. 582 p.
16. Sadjadi S. *Encapsulated Catalysts*. Academic Press, – 2017. 554 p.
17. Kazmierska K., Ciach T. Bioactive Coatings for Minimally Invasive Medical Devices: Surface Modification in the Service of Medicine // *Recent Pat. Biomed. Eng.* – 2009. – Vol. 2. – № 1. – P. 1–14.
18. Zhang J. et al. Palladium-Iminodiacetic Acid Immobilized on pH-Responsive Polymeric Microspheres: Efficient Quasi-Homogeneous Catalyst for Suzuki and Heck Reactions in Aqueous Solution // *Adv. Synth. Catal.* WILEY-VCH Verlag, – 2008. – Vol. 350. – № 13. – P. 2065–2076.
19. Hao D. xia et al. Porogen effects in synthesis of uniform micrometer-sized poly(divinylbenzene) microspheres with high surface areas // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 323. – № 1. – P. 52–59.
20. Yang L. et al. Hollow shell–corona microspheres with a mesoporous shell as potential microreactors for Au-catalyzed aerobic oxidation of alcohols // *New J. Chem.* – 2010. – Vol. 34. – № 7. – P. 1355.
21. Lan Y. et al. Microreactor of Pd nanoparticles immobilized hollow microspheres for catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in water. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. United States, – 2010. – Vol. 2. – № 1. – P. 127–133.
22. Замараев К. И. *Химическая кинетика: Курс лекций. Часть 3* / Под ред. А. Г. Окунева и К. П. Брылякова. Новосибирск: Новосибирский Государственный Университет, – 2004. 106 p.
23. Лачинов М.Б., Черникова Е.В. *Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений. Часть 1* / Под ред. проф. д.х.н В.П.Шиббаева. Москва: МГУ им. Ломоносова, – 2002. 58 p.
24. Asua J.M. Miniemulsion polymerization // *Prog. Polym. Sci.* – 2002. – Vol. 27. – № 7. – P. 1283–1346.

25. Bechthold N. et al. Miniemulsion polymerization: applications and new materials // *Macromol. Symp.* – 2000. – Vol. 151. – № 1. – P. 549–555.
26. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 83. – № 12. – P. 2229–2259.
27. Xia Y. et al. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 693–713.
28. Ou J., Yang J., Chen H. Styrene / potassium persulfate / water systems : effects of hydrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and the particle size. – 2001. – Vol. 37. – P. 789–799.
29. Song Z., Poehlein. G.W. Particle Nucleation in Emulsifier-Free Aqueous-Phase Polymerization: Stage 1 // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – Vol. 128. – № 2.
30. Ito F. et al. Study of particle growth by seeded emulsion polymerization accompanied by electrostatic coagulation // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2002. – Vol. 201. – № 1–3. – P. 131–142.
31. Song Z., Poehlein G.W. Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – Vol. 128. – № 2. – P. 501–510.
32. Nandiyanto A.B.D. et al. Synthesis of additive-free cationic polystyrene particles with controllable size for hollow template applications // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V.*, – 2012. – Vol. 396. – P. 96–105.
33. Capek I. Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 99. – № 2. – P. 77–162.
34. Ober C.K. et al. Partitioning of Monomer during Dispersion Polymerisation // *Colloids and Surfaces.* – 1986. – Vol. 21. – P. 347–354.
35. Shen S., Sudol E.D., El-Aasser M.S. Dispersion polymerization of methyl methacrylate: mechanism of particle formation // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1994. – Vol. 32. – № 6. – P. 1087–1100.
36. Lee S.G., Ha J.W. Synthesis of highly carboxylated monodisperse polystyrene microspheres by dispersion polymerization in fluorinated alcohol // *Macromol. Res.* – 2016. – Vol. 24. – № 8. – P. 675–683.

37. Zhang X., Shen S., Fan L. Uniform polystyrene particles by dispersion polymerization in different dispersion medium // *Polym. Bull.* – 2008. – Vol. 61. – № 1. – P. 19–26.
38. Liu Q. et al. Controllable preparation of monodisperse polystyrene microspheres with different sizes by dispersion polymerization // *Macromol. Symp.* – 2008. – Vol. 261. – № 1. – P. 113–120.
39. Tuncel A., Kahraman R., Pişkin E. Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1993. – Vol. 50. – № 2. – P. 303–319.
40. Paine A.J., Luymes W., McNulty J. Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-vinylpyrrolidone)-Stabilized Reactions // *Macromolecules.* – 1990. – Vol. 23. – № 12. – P. 3104–3109.
41. Baruch-Sharon S., Margel S. Preparation and characterization of core-shell polystyrene/polychloromethylstyrene and hollow polychloromethylstyrene micrometer-sized particles of narrow-size distribution // *Colloid Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 287. – № 7. – P. 859–869.
42. Choi J. et al. Synthesis of highly crosslinked monodisperse polymer particles: Effect of reaction parameters on the size and size distribution // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2002. – Vol. 40. – № 23. – P. 4368–4377.
43. Lok K.P., Ober C.K. Particle Size Control in Dispersion Polymerization of Polystyrene // *Can. J. Chem.* – 1985. – Vol. 63. – № 1. – P. 209–216.
44. Margel S., Nov E., Fisher I. Polychloromethylstyrene microspheres: Synthesis and characterization // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1991. – Vol. 29. – № 3. – P. 347–355.
45. Almog Y., Reich S., Levy M. Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process // *Br. Polym. J.* – 1982. – Vol. 14. – № 4. – P. 131–136.
46. Almog Y., Reich S., Levy M. Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process // *Br. Polym. J.* – 1982. – Vol. 14. – № 4. – P. 131–136.
47. Liu J. et al. Dispersion polymerization of styrene in aqueous ethanol media using poly(ethylene oxide) macromonomer as a polymerizable stabilizer // *Polymer (Guildf).* – 1998. – Vol. 39. – № 2. – P. 283–289.
48. Barrett K.E.J. *Dispersion Polymerization in Organic Media.* John Wiley, London, – 1975. 322



p.

49. Lei J., Zhou G. Polystyrene microbeads by dispersion polymerization: Effect of solvent on particle morphology // *Int. J. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 2014.
50. Stutman D.R. et al. Mechanism of Core/Shell Emulsion Polymerization // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1985. – Vol. 24. – № 3. – P. 404–412.
51. Vanderhoff J.W. et al. Preparation of large-particle-size monodisperse latexes in space - Polymerization kinetics and process-development // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 1984. – Vol. 5. – P. 231–246.
52. Shim S.S. et al. Size control of polystyrene beads by multistage seeded emulsion polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 71. – P. 2259–2269.
53. Hou X. et al. Monodisperse polystyrene microspheres by dispersion copolymerization of styrene and other vinyl comonomers: Characterization and protein adsorption properties Xiaohui // *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* – 2007. – Vol. 83A. – № 2. – P. 280–289.
54. Ugelstad J. et al. Absorption of low molecular weight compounds in aqueous dispersions of polymer-oligomer particles, 2. A two step swelling process of polymer particles giving an enormous increase in absorption capacity // *Makromol. Chemie.* – 1979. – Vol. 180. – № 3. – P. 737–744.
55. Zhang Q. et al. Preparation of fluorescent polystyrene microspheres by gradual solvent evaporation method // *Eur. Polym. J. Elsevier Ltd.* – 2009. – Vol. 45. – № 2. – P. 550–556.
56. Kim J.W., Suh K. Do. Monodisperse polymer particles synthesized by seeded polymerization techniques // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2008. – Vol. 14. – № 1. – P. 1–9.
57. Okubo M. et al. Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method\* // *Colloid Polym Sci.* – 1991. – Vol. 269. – P. 222–226.
58. Okubo M., Ise E., Yamashita T. Synthesis of greater than 10- $\mu\text{m}$ -sized, monodispersed polymer particles by one-step seeded polymerization for highly monomer-swollen polymer particles prepared utilizing the dynamic swelling method // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 74. – P. 278–285.
59. Zou D. et al. Model Filled Polymers. VIII. Synthesis of Crosslinked Polymeric Beads by Seed

- Polymerization // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1992. – Vol. 30. – P. 1463–1475.
60. Ling H., Junyan L. Synthesis, modification and characterization of core–shell fluoroacrylate copolymer latexes // *J. Fluor. Chem.* – 2008. – Vol. 129. – № 7. – P. 590–597.
  61. Su B.-L., Sanchez C., Yang X.-Y. Insights into Hierarchically Structured Porous Materials // *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – 2011. – P. 27.
  62. Vallet-Regí M., Navarrete D.A. Chapter 5 Mesoporous Materials: From Macro to Nano // *Nanoceramics in Clinical Use: From Materials to Applications*. 2nd ed. – 2016. – P. 188–217.
  63. Lu T. et al. Bio-inspired fabrication of stimuli-responsive photonic crystals with hierarchical structures and their applications // *Nanotechnology*. IOP Publishing, – 2016. – Vol. 27. – № 12. – P. 122001.
  64. Schwieger W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, – 2016. – Vol. 45. – № 12. – P. 3353–3376.
  65. Maloberti F. *Understanding Microelectronics: A Top-Down Approach*. Wiley-Blackwell, – 2012. 696 p.
  66. Liu M., Ji Z., Shang L. Top-Down Fabrication of Nanostructures // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 8. – № 1. – P. 1–47.
  67. Enrico Drioli, Giorno L., Fontananova E. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. 2nd ed. Elsevier, – 2017. 1720 p.
  68. C Breen, Madejová J., Komadel P. Correlation of catalytic activity with infra-red, <sup>29</sup>Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites // *Appl. Clay Sci.* – 1995. – Vol. 10. – P. 219.
  69. Busca G. Other Solid Acid and Basic Catalytic Materials // *Heterogeneous Catalytic Materials*. – 2014. 251-296 p.
  70. Luo J. et al. Porous Materials from Thermally Activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application // *Materials (Basel)*. – 2017. – Vol. 10. – № 6. – P. 647.
  71. Okada K., J.D. MacKenzie K. CHAPTER 10 - Nanoporous Materials from Mineral and Organic

- Templates // Nanomaterials. – 2006. – P. 349–382.
72. Komadel P. Acid activated clays: Materials in continuous demand // Appl. Clay Sci. Elsevier B.V., – 2016. – Vol. 131. – P. 84–99.
73. Lopez-Orozco S. et al. Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – № 22–23. – P. 2602–2615.
74. Verboekend D. et al. Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 14193–14203.
75. Groen J.C. et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium // Microporous Mesoporous Mater. – 2004. – Vol. 69. – P. 29–24.
76. Toberer E.S., Seshadri R. Template-free routes to porous inorganic materials // Chem. Commun. – 2006. – № 30. – P. 3159.
77. Кольцов С. И., Алесковский В.Б. Силикагель, его строение и химические свойства. Ленинград: Госхимиздат, – 1963. 100 с.
78. Виноградов В.В. Золь-гель синтез каталитически активных наноструктур на основе оксида алюминия. Институт химии растворов РАН, – 2010. 148 с.
79. Lu Z.L., Lindner E., Mayer A.H. Applications of sol-gel-processed interphase catalysts // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – № 10. – P. 3543–3578.
80. Okada K. et al. Porous properties of coprecipitated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels prepared from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 6. – № 9. – P. 1307–1312.
81. Tokudome Y. Aqueous synthesis of metal hydroxides with controllable nano/macro architectures // J. Ceram. Soc. Japan. – 2017. – Vol. 125. – № 8. – P. 597–602.
82. Nakanishi K., Tanaka N. Sol – Gel with Phase Separation . Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations // Acc. Chem. Res. – 2007. – Vol. 40. – № 9. – P. 863–873.
83. Guo X. et al. Preparation of macroporous zirconia monoliths from ionic precursors via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation. // Sci. Technol. Adv.

- Mater. United States, – 2015. – Vol. 16. – № 2. – P. 25003.
84. Kitada A. et al. Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides  $Ti_{(n)}O_{(2n-1)}$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ). // J. Am. Chem. Soc. United States, – 2012. – Vol. 134. – № 26. – P. 10894–10898.
  85. Li W. et al. Preparation of a hierarchically porous  $AlPO_4$  monolith via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation. // Sci. Technol. Adv. Mater. United States, – 2013. – Vol. 14. – № 4. – P. 45007.
  86. Tokudome Y. et al. Synthesis of high-silica and low-silica zeolite monoliths with trimodal pores // Microporous Mesoporous Mater. – 2010. – Vol. 132. – № 3. – P. 538–542.
  87. Tokudome Y. et al. Layered double hydroxide (LDH)-based monolith with interconnected hierarchical channels: enhanced sorption affinity for anionic species // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – № 26. – P. 7702.
  88. Tokudome Y. et al. Layered Double Hydroxide Nanoclusters: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically Active Colloids toward Green Chemistry // ACS Nano. American Chemical Society, – 2016. – Vol. 10. – № 5. – P. 5550–5559.
  89. Yuan Z.-Y. et al. Facile and Generalized Preparation of Hierarchically Mesoporous–Macroporous Binary Metal Oxide Materials // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – № 24. – P. 5096–5106.
  90. Structure Commission of the International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures [Electronic resource]. URL: [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php) (accessed: 01.01.2017).
  91. Zheng Y., Li X., Dutta P. Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors // Sensors (Basel). – 2012. – Vol. 12. – P. 5170–5194.
  92. Kresge C.T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. Nature Publishing Group, – 1992. – Vol. 359. – P. 710.
  93. Xie Y. et al. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials // J. Nanomater. – 2016. – Vol. 2016.
  94. Fan J., Boettcher S.W., Stucky G.D. Nanoparticle assembly of ordered multicomponent mesostructured metal oxides via a versatile sol-gel process // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18. –

№ 26. – P. 6391–6396.

95. von Graberg T. et al. Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: effect of mesostructure on electrical conductivity // *Sci. Technol. Adv. Mater.* Taylor & Francis, – 2011. – Vol. 12. – № 2. – P. 25005.
96. Roth W.J. et al. Layer like porous materials with hierarchical structure // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Vol. 45. – № 12. – P. 3400–3438.
97. Díaz U. Layered Materials with Catalytic Applications: Pillared and Delaminated Zeolites from MWW Precursors // *ISRN Chem. Eng.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 35.
98. Gil A. et al. *Pillared Clays and Related Catalysts.* Springer New York, – 2010.
99. Galarneau A., Barodawalla A., J. Pinnavaia T. Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry,* – 1997. – № 17. – P. 1661–1662.
100. Jin J. et al. Facile Synthesis of Mesoporous Zeolite Y with Improved Catalytic Performance for Heavy Oil Fluid Catalytic Cracking // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, – 2014. – Vol. 53. – № 8. – P. 3406–3411.
101. Ma Z., Zhou B., Ren Y. Crystalline mesoporous transition metal oxides: Hard-templating synthesis and application in environmental catalysis // *Front. Environ. Sci. Eng.* – 2013. – Vol. 7. – № 3. – P. 341–355.
102. Velev O.D., Lenhoff A.M. Colloidal crystals as templates for porous materials // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 5. – № 1–2. – P. 56–63.
103. Pérez-Page M. et al. Template-based syntheses for shape controlled nanostructures // *Adv. Colloid Interface Sci.* Elsevier B.V., – 2016. – Vol. 234. – P. 51–79.
104. Waterhouse G.I.N., Waterland M.R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization // *Polyhedron.* – 2007. – Vol. 26. – № 2. – P. 356–368.
105. Valtchev V., Mintova S. *Bioinspired Porous Materials* // *Ordered Porous Solids.* – 2009. – P. 477–499.
106. Zampieri A. et al. Bioinspired Rattan-Derived SiSiC/Zeolite Monoliths: Preparation and Characterisation // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – Vol. 90. – № 1. – P. 162–174.
107. Zhang W. et al. Morphosynthesis of hierarchical ZnO replica using butterfly wing scales as

- templates // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – Vol. 92. – № 1. – P. 227–233.
108. Organization of the Petroleum Exporting Countries. Annual Statistical Bulletin 2017 // *The American Economy: Essays and Primary Source Documents.* – 2017. 146 p.
  109. V. M. Kapustin E.A.C. The development of petroleum refining and petroleum chemistry in Russia // *Pet. Chem.* – 2010. – Vol. 50. – № 4. – P. 247–254.
  110. Van Gineken, A.J.J. et al. Shell process desulfurizes resid // *Oil Gas J.* – 1975. – Vol. 73. – P. 59–63.
  111. Schweitzer J.-M., Kressmann S. Ebullated bed reactor modeling for residue conversion // *Chem. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 59. – № 22–23. – P. 5637–5645.
  112. Delbianco A. et al. Petroleum residues upgrading: towards 100 percent conversion // *Proc. AIChE spring meeting, 3rd intern. pet. Phase behavior fouling. New Orleans, LA, USA,* – 2002. – P. 520–525.
  113. Castañeda L.C., Muñoz J. a. D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catal. Today.* – 2014. – Vol. 220–222. – P. 248–273.
  114. Ancheyta J. et al. Process for the catalytic treatment of heavy hydrocarbons of petroleum: pat. US 7651604 USA. – 2010.
  115. Chung P., Bugg T. Genoil Hydroconversion Upgrader (GHU®)-High Sulphur Heavy Crude and VTB/ATB Residue Upgrading-Engineering Technology for the Future. – 2008. 1-56 p.
  116. Ellingsen O. et al. Viscositor - on site heavy oil upgrader.
  117. Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – Vol. 171. – № 2. – P. 177–206.
  118. Rana M.S. et al. Comparison between refinery processes for heavy oil upgrading: a future fuel demand // *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* – 2008. – Vol. 1. – № 3. – P. 250–282.
  119. S. Kressmann et al. Maximizing cycle length of vacuum residue hydrodesulfurization unit // *Catal. Today.* – 1998. – Vol. 43. – P. 203–215.
  120. Ancheyta J., Speight J.G. Hydroprocessing of heavy oils and residua / ed. Heinz Heinemann, Speight J.G. Boca Raton: Taylor & Francis Group, – 2007. 345 p.

121. Liu Y. et al. Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies // Recent Patents on Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 2. 22-36 p.
122. Nicolas Thevenot A.I.G.T. Upgrading Options for Diesel Production // Jornadas Latinoamericanas de refinacion – Mendoza. – 2006.
123. Toulhoat H., Raybaud P. Catalysis by transition metal sulphides. From molecular theory to industrial applications. Paris: Editions Technips, – 2013. 787 p.
124. Oyama S.T. et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review // Catal. Today. – 2009. – Vol. 143. – № 1–2. – P. 94–107.
125. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. – 2010. – Vol. 153. – № 1–2. – P. 1–68.
126. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 41–52.
127. Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A. The CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: I. Cobalt molybdate and the cobalt oxide molybdenum oxide system // J. Catal. – 1969. – Vol. 15. – № 2. – P. 163–173.
128. Grange P. Catalytic Hydrodesulfurization // Catal. Rev. – 1980. – Vol. 21. – № 1. – P. 135–181.
129. Delmon B. A new concept explaining catalytic synergy between two solid phases // React. Kinet. Catal. Lett. – 1980. – Vol. 13. – № 3. – P. 203–208.
130. Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model // J. Catal. – 1994. – Vol. 149. – № 2. – P. 414–427.
131. Наранов Е.Р. Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», – 2016. 139 p.
132. Clausen B.S., Topsøe H. In-situ studies of catalysts by XAFS and Mössbauer spectroscopy // Hyperfine Interact. – 1989. – Vol. 47–48. – № 1–4. – P. 203–217.
133. Besenbacher F. et al. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects // Catal.

- Today. – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 86–96.
134. Walton A.S. et al. MoS<sub>2</sub> nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy // J. Catal. – 2013. – Vol. 308. – № Supplement C. – P. 306–318.
  135. Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2007. – Vol. 322. – P. 3–8.
  136. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects // Catal. Today. – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 86–96.
  137. Orita H., Uchida K., Itoh N. A volcano-type relationship between the adsorption energy of thiophene on promoted MoS<sub>2</sub> cluster-model catalysts and the experimental HDS activity: ab initio density functional study // Appl. Catal. A Gen. – 2004. – Vol. 258. – № 1. – P. 115–120.
  138. Zheng X. et al. Adsorption of thiophene on transition metal atoms (Co, Ni and Mo) modified Al<sub>20</sub>O<sub>30</sub> clusters: DFT approaches // Comput. Theor. Chem. – 2012. – Vol. 979. – № Supplement C. – P. 64–72.
  139. Kibsgaard J. et al. Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS<sub>2</sub> hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2010. – Vol. 272. – № 2. – P. 195–203.
  140. Toulhoat H., Raybaud P. Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors // J. Catal. – 2003. – Vol. 216. – № 1. – P. 63–72.
  141. Thomazeau C. et al. Predictive approach for the design of improved HDT catalysts:  $\gamma$ -Alumina supported (Ni, Co) promoted Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> active phases // Appl. Catal. A Gen. – 2007. – Vol. 322. – P. 92–97.
  142. Delmon B. A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis. The case of hydrodesulfurization catalysts // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1979. – Vol. 88. – P. 979–987.
  143. Baeza P. et al. Spillover hydrogen mobility during Co-Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions // Appl. Catal. A Gen. – 2006. – Vol. 304. – P. 109–115.
  144. Villaroel M., Baeza P., Gil-Llambias F.J. Effect of liquid spatial velocity on Md [Md = Mn, Fe,



- Co, Ni, Cu and Zn]/Mo synergism in the hydrodesulphurization reaction // *J. Chil. Chem. Soc. scienceloc*, – 2010. – Vol. 55. – P. 465–466.
145. de León S.G., Grange P., Delmon B. New evidence of the promotion of activity and selectivity through hydrogen spill-over activation of biphasic sulfided hydrotreating catalysts // *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis* / ed. Inui T. et al. Elsevier, – 1993. – Vol. 77. – № Supplement C. – P. 345–348.
  146. Gőbölös S. et al. The reactivity and stability of mixed-sulfide structures in unsupported MoS<sub>2</sub>-based hydrodesulfurization catalysts promoted by group VIII metals // *Polyhedron*. – 1986. – Vol. 5. – № 1. – P. 219–224.
  147. Pérot G. Activation of hydrogen over sulfide catalysts. Relevance to kinetics and mechanisms of hydrotreating reactions // *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2003. – Vol. 48. – № 1. – P. 127–128.
  148. Kogan V.M., Isaguliant G. V. The HDS mechanism: Which “auxiliary” process takes place – sulfur isotopic exchange or replacement – and why is it important to know it? // *Catal. Today*. – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 243–248.
  149. Moses P.G. et al. The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> catalysts at realistic conditions: A density functional study // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 248. – № 2. – P. 188–203.
  150. Lauritsen J. V. et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 249. – P. 220–233.
  151. Bouwens S.M.A.M. et al. On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* – 1994. – Vol. 146. – № 2. – P. 375–393.
  152. Sakashita Y., Yoneda T. Orientation of MoS<sub>2</sub> Clusters Supported on Two Kinds of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Surfaces with Different Indices // *J. Catal.* – 1999. – Vol. 185. – № 2. – P. 487–495.
  153. Valencia D., Klimova T. Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Catal. Commun. Elsevier B.V.*, – 2012. – Vol. 21. – P. 77–81.
  154. Breyse M. et al. Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and

- supports of hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 130. – P. 3–13.
155. Bergwerff J.A., Visser T., Weckhuysen B.M. On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported HDS catalysts: A combined Raman/UV-vis-NIR spectroscopy study // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 117–125.
  156. Bukhtiyarova G. a. et al. EXAFS study of oxide precursors of the high active Co–Mo hydrotreating catalysts: Effect of drying conditions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – Vol. 603. – № 1–2. – P. 119–121.
  157. Valencia D., Klimova T. Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Catal. Commun. Elsevier B.V.*, – 2012. – Vol. 21. – P. 77–81.
  158. Klimov O.V. et al. Complexes forming from ammonium paramolybdate, orthophosphoric acid, cobalt or nickel nitrate, carbamide in solution and their use in the preparation of diesel fuel hydrodesulfurization catalysts // *Kinet. Catal.* – 2009. – Vol. 5. – № 6. – P. 867–873.
  159. Nicosia D., Prins R. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *J. Catal.* – 2005. – Vol. 229. – № 2. – P. 424–438.
  160. Jos van Vandillen A. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 216. – № 1–2. – P. 257–264.
  161. Coulier L. et al. Correlation between Hydrodesulfurization Activity and Order of Ni and Mo Sulfidation in Planar Silica-Supported NiMo Catalysts: The Influence of Chelating Agents // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 197. – № 1. – P. 26–33.
  162. Coulier L. Hydrotreating Model Catalysts: from characterization to kinetics // Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. Technische Universiteit Eindhoven, – 2001. 170 p.
  163. Okamoto Y. et al. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO<sub>2</sub>-supported Co-Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites // *J. Catal. Elsevier Inc.*, – 2009. – Vol. 268. – № 1. – P. 49–59.
  164. Mazoyer P. et al. Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 75–79.

165. Nikulshin P. a. et al. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared on the basis of Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio // *Fuel*. Elsevier Ltd, – 2012. – Vol. 100. – P. 24–33.
166. Moreau J. et al. Impregnation of decamolybdocobaltate heteropolyanions over  $\gamma$ -alumina: detailed description of the physico-chemical phenomena. // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – № 1. – P. 207–215.
167. Leyva C. et al. On the use of acid-base-supported catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46. – № 23. – P. 7448–7466.
168. Breysse M., Portefaix J.L., Vrinat M. Support effects on hydrotreating catalysts // *Catal. Today*. – 1991. – Vol. 10. – № 4. – P. 489–505.
169. Escobar-Alarcón L. et al. Preparation and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO catalytic supports modified with lithium // *Fuel*. – 2013. – Vol. 110. – P. 278–285.
170. Zdražil M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts // *Catal. Today*. – 2003. – Vol. 86. – № 1–4. – P. 151–171.
171. Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – Vol. 322. – № SUPPL. – P. 58–66.
172. Soled S.L., Miseo S., Hou Z. Bulk bi-metallic catalysts made from precursors containing an organic agent: pat. 7591942 USA. US, – 2009.
173. Федущак Т.А. et al. Способ получения катализатора гидропереработки нефтяных фракций: pat. 0002612222 USA. Россия, – 2017.
174. S. Ted Oyama, Kapoor R., Sudhakar C. Transition metal carbides and nitrides as hydroprocessing catalysts // *Acad. Press*. – 1988. – Vol. 1. – № 13. – P. 156–159.
175. Bussell M.E. et al. New catalysts for hydrodesulfurization: Carbides, nitrides and phosphides // *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2003. – Vol. 48. – № 1. – P. 175–177.
176. Ramanathan S., Oyama S.T. New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, – 1995. – Vol. 99. – № 44. – P. 16365–16372.
177. Dolce G.M., Savage P.E., Thompson L.T. Hydrotreatment Activities of Supported Molybdenum

- Nitrides and Carbides // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, – 1997. – Vol. 11. – № 3. – P. 668–675.
178. Schwartz V., da Silva V.T., Oyama S.T. Push–pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – Vol. 163. – № 1. – P. 251–268.
179. Macias M.J., and Ancheyta J. Experimental and theoretical determination of the particle size of hydrotreating catalysts of different shapes // *Catal. Today*. – 2004. – Vol. 98. – P. 243–250.
180. Cooper, B.H., Donnis, B.B.L., and Moyses B.M. Technology: hydroprocessing conditions affect catalyst shape selection // *Oil Gas J.* – 1986. – Vol. 8. – P. 39–44.
181. Tanaka, R. et al. Aggregates structure analysis of petroleum asphaltenes with small-angle neutron scattering // *Energy Fuels*. – 2003. – Vol. 17. – P. 127–134.
182. Furimsky E. Deactivation of hydroprocessing catalysts // *Catal. Today*. – 1999. – Vol. 52. – № 4. – P. 381–495.
183. Ruckenstein, E., Tsai H.C. Optimum pore size for the catalytic conversion of large molecules // *A.I.Ch.E. J.* – 1981. – Vol. 27. – P. 697–699.
184. Shimura M., Shiroto Y., Takeuchi C. Effect of Catalyst Pore Structure on Hydrotreating of Heavy Oil // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1986. – Vol. 25. – № 3. – P. 330–337.
185. Leung K., Haynes H.U. Catalyst deactivation by pore plugging and active site poisoning mechanisms // *Jr. Chem. Eng. Comun.* – 1984. – Vol. 31. – P. 1–20.
186. C.J. P., Beeckman J.W. Modeling of hydrodemetalation catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1989. – Vol. 28. – P. 422–427.
187. Rao S.M., Coppens M. Increasing robustness against deactivation of nanoporous catalysts by introducing an optimized hierarchical pore network — Application to hydrodemetalation // *Chem. Eng. Sci.* Elsevier, – 2012. – Vol. 83. – P. 66–76.
188. Absi-Halabi M. et al. Hydroprocessing of vacuum residues: relation between catalyst activity, deactivation and pore size distribution // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74. – № 8. – P. 1211–1215.
189. Boahene P.E. et al. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2011. – Vol. 402. – № 1–2. – P. 31–40.

190. Дзисько В.А., А.С. И. Основные методы получения активного оксида алюминия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Т. 5. – № 15. – С. 110–119.
191. Trimm D.L., Stanislaus A. The control of pore size in alumina catalyst supports: A review // *Appl. Catal.* – 1986. – Vol. 21. – № 2. – P. 215–238.
192. Stanislaus A., Al-Dolama K., Absi-Halabi M. Preparation of a large pore alumina-based HDM catalyst by hydrothermal treatment and studies on pore enlargement mechanism // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – Vol. 181. – № 1–2. – P. 33–39.
193. Čejka J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – Vol. 254. – № 2. – P. 327–338.
194. Thierry Dupin, Lavina J., Poisson R. Process for the preparation of alumina agglomerates: pat. 5244648 USA. – 1993.
195. Ruud Snel. Control of the Porous Structure of Amorphous Silica-Alumina: V. The Effect of Compaction // *Appl. Catal.* – 1988. – Vol. 36. – P. 249–258.
196. B.-L. Su, Sanchez C., Yang X.-Y. Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. John Wiley & Sons, – 2012. 678 p.
197. López-Salinas, E. et al. Long-term evaluation of NiMo/alumina–carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538°C+ vacuum residue // *Catal. Today.* – 2005. – Vol. 109. – P. 69–75.
198. Li Hong, Sheng-Li C., Peng D. Preparation, characterization and catalytic performance of novel macroporous catalysts for heavy oil hydrogenation // *Ranliao Huaxue Xuebao.* – 2009. – Vol. 37. – № 4. – P. 444–447.
199. Zi L.I.U., Sheng C., Peng D. Novel macroporous residua FCC catalysts // *Fuel Chem Technol.* – 2012. – Vol. 40. – № 9.
200. Nguyen-Huy C., Shin E.W. Hierarchical macro-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported NiK catalyst for steam catalytic cracking of vacuum residue // *Fuel.* Elsevier Ltd, – 2016. – Vol. 169. – P. 1–6.
201. Chen S.-L. et al. Large pore heavy oil processing catalysts prepared using colloidal particles as templates // *Catal. Today.* – 2007. – Vol. 125. – P. 143–148.

202. LIU, Zi-yuan, CHEN S., DONG P. Preparation of macroporous catalysts and their performance in catalytic cracking of heavy oil // *J Fuel Chem Technol.* – 2012. – Vol. 40. – № 09. – P. 1092–1097.
203. Zhang Hua et al. Preparation, characterization of novel HDM catalysts with macroporous structure and calculation of effective diffusion coefficient of heavy oil in the catalysts // *Ind. Catal.* – 2013. – Vol. 2. – № 7. – P. 64–67.
204. Guido Busca. *Heterogeneous Catalytic Materials. Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour.* United Kingdom: Elsevier, – 2014. 478 p.
205. Jenny M. Jones et al. Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with phosphorus and fluoride // *Fuel.* – 1995. – Vol. 74. – № 12. – P. 1875–1880.
206. García-Vila A. et al. Effect of phosphorus on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Maya crude improvement // *Catal. Today.* Elsevier B.V., – 2014. – Vol. 220–222. – P. 310–317.
207. Marques J. et al. Effect of catalysts acidity on residues hydrotreatment // *Appl. Catal. B Environ.* – 2011. – Vol. 101. – № 3–4. – P. 727–737.
208. D. Ferdous et al. Effect of chlorine, fluorine and titania on surface structure and hydroprocessing activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *AIChE Spring National Meeting.* United States, Orlando, – 2006.
209. Leyva C. et al. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // *Catal. Today.* – 2009. – Vol. 141. – № 1–2. – P. 168–175.
210. Maity S.K. et al. Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – Vol. 253. – № 1. – P. 125–134.
211. Sun M., Nicosia D., Prins R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis // *Catal. Today.* – 2003. – Vol. 86. – № 1–4. – P. 173–189.
212. Busca G. *Metal Catalysts for Hydrogenations and Dehydrogenations // Heterogeneous Catalytic Materials.* – 2014. 297–343 p.
213. Kelly J.F., Ternan M. Hydrocracking athabasca bitumen with alkali metal promoted CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Can. J. Chem. Eng.* – 1979. – Vol. 57. – № 6. – P. 726–733.
214. Marafi M., Stanislaus A., Division M. Influence of catalyst acidity and feedstock quality on

- hydrotreating catalyst deactivation by coke deposition // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. 37-41 p.
215. P. Nikulshin et al. Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Effect of metal loading // *Fuel*. – 2016. – Vol. 182. – P. 632–639.
216. Cinibulk J. et al. Magnesia-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide catalysts prepared by nonaqueous impregnation: Parallel HDS/HDN of thiophene and pyridine and TEM microstructure // *Catal. Letters*. – 2003. – Vol. 89. – № 1–2. – P. 147–152.
217. Kumar M. et al. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their correlation with catalytic activity // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2004. – Vol. 213. – № 2. – P. 217–223.
218. Cervantes-Gaxiola M.E. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on AlTi mixed oxides modified with MgO // *Fuel*. Elsevier Ltd, – 2012. – Vol. 100. – P. 57–65.
219. Speight J.G. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies* // *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*. Elsevier, – 2013. 168 p.
220. Jorge Ancheyta. *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*. John Wiley. – 2016. 336 p.
221. Rana M.S. et al. Hydrotreating of Maya crude oil: I. Effect of support composition and its pore-diameter on asphaltene conversion // *Pet. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 25. – № 1–2. – P. 187–199.
222. MARCOS F.R.-B.D. *The Use of Clays for the Hydrotreatment of Heavy Crude Oils* // *Catal. Rev. Taylor & Francis*, – 1995. – Vol. 37. – № 1. – P. 1–100.
223. Emam E. et al. *Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry* // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 3. – № 4. – P. 161–198.
224. Ancheyta J. *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, – 2016. 336 p.
225. Pashigreva A.V. et al. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions // *Catal. Today*. – 2010. – Vol. 149. – № 1–2. – P. 19–27.

226. Parkhomchuk E.V. et al. Ultrasensitive detection of inhaled organic aerosol particles by accelerator mass spectrometry // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 159. – P. 80–88.
227. Kozlova E.A. et al. Effect of Titania Regular Macroporosity on the Photocatalytic Hydrogen Evolution on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/TiO<sub>2</sub> Catalysts under Visible Light // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7. – № 24.
228. Derevschikov V. et al. Template technique for synthesis of CaO-based sorbents with designed macroporous structure // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – Vol. 238. – P. 56–61.
229. Sotenko M. et al. Performance of novel CaO-based sorbents in high temperature CO<sub>2</sub> capture under RF heating // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2017. – Vol. 122. – P. 487–492.
230. Zou D. et al. Model filled polymers. V. Synthesis of crosslinked monodisperse polymethacrylate beads // *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.* – 1992. – Vol. 30. – P. 137–144.
231. Cochin D., Laschewsky A. Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – № 7. – P. 2278–2287.
232. Sirirat T. et al. Kinetic study of styrene and methyl methacrylate emulsion polymerization induced by cumene hydroperoxide/tetraethylenepentamine // *J. Polym. Res.* – 2015. – Vol. 22. – № 2.
233. Wako Pure Chemical Industries L. Azo Polymerization Initiators Comprehensive Catalog [Electronic resource]. – 2016. – P. 33. URL: [https://www.wako-chemicals.de/files/download/pdf/wako\\_azo\\_polymerization\\_initiators\\_catalog\\_25.pdf](https://www.wako-chemicals.de/files/download/pdf/wako_azo_polymerization_initiators_catalog_25.pdf).
234. Provided by Diversified Enterprises. Surface Tension, Hansen Solubility Parameters, Molar Volume, Enthalpy of Evaporation, and Molecular Weight of Selected Liquids [Electronic resource]. – 2018. URL: [https://www.accudynetest.com/solubility\\_table.html](https://www.accudynetest.com/solubility_table.html).
235. Билай В.И. Методы экспериментальной микологии. Рипол Классик, – 1973. 240 p.
236. Ayache J. et al. Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Methodology. Springer New York, – 2010. 250 p.
237. Woodcock L. V. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures // *Nature*. – 1997. – Vol. 385. – № 6612. – P. 141–143.



238. Bradley D.C., Holloway C.E. Nuclear magnetic resonance and cryoscopic studies on some alkoxides of titanium, zirconium, and hafnium // *J. Chem. Soc. A. The Royal Society of Chemistry*, – 1968. – № 0. – P. 1316–1319.
239. Simonsen M.E., Søgaard E.G. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: Influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 53. – № 3. – P. 485–497.
240. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis // *Mater. Horiz. The Royal Society of Chemistry*, – 2016. – Vol. 3. – № 2. – P. 91–112.
241. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. *Porous Materials* / ed. Duncan W. Bruce, Dermot O'Hare R.I.W. John Wiley & Sons, 2011, – 2011. 350 p.
242. Géraud E. et al. Macroscopically Ordered Hydrotalcite-Type Materials Using Self-Assembled Colloidal Crystal Template // *Chem. Mater. American Chemical Society*, – 2006. – Vol. 18. – № 2. – P. 238–240.
243. Tonti D. et al. Three-Dimensionally Ordered Macroporous Lithium Manganese Oxide for Rechargeable Lithium Batteries. – 2008. – № 5. – P. 4783–4790.
244. Yoon H.S. et al. Preparation of Gas Sensors with Nanostructured SnO<sub>2</sub> Thick Films with Different Pd Doping Concentrations by an Ink Dropping Method // *J. Korean Ceram. Soc.* – 2017. – Vol. 54. – № 3. – P. 243–248.
245. А.Н. Харланов et al. Термические превращения ZrO<sub>2</sub>, легированного оксидами иттрия и лантана // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия.* – 1998. – Vol. 39. – № 3. – P. 162–165.
246. Cavaleiro A., de Oliveira L., Lopes S. Structural Aspects of Anatase to Rutile Phase Transition in Titanium Dioxide Powders Elucidated by the Rietveld Method. – 2017.
247. Kumar Saha S., Pramanik P. Aqueous sol-gel synthesis of mullite powder by using aluminium oxalate and tetraethoxysilane // *J. Mater. Sci.* – 1994. – Vol. 29. – № 13. – P. 3425–3429.
248. Кащеев И.Д., К.К.Стрелов, П.С. Мамыкин. *Химическая технология огнеупоров: учебное пособие.* Интернет инжиниринг, – 2007. 752 p.
249. Deshmanea V.G., Adewuyi Y.G. Synthesis of thermally stable, high surface area,

- nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ): Effects of different process parameters // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – Vol. 148. – P. 88–100.
250. Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide // *Chem. Mater.* American Chemical Society, – 2005. – Vol. 17. – № 26. – P. 6656–6665.
251. Guibard I. et al. Performance of fresh and regenerated catalysts for resid hydrotreatment. – 1999. – P. 1–9.
252. Chiranjeevi T. et al. Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries // *Procedia Environ. Sci.* The Author(s), – 2016. – Vol. 35. – P. 610–617.
253. Sordello F., Maurino V., Minero C. Improved Photochemistry of  $TiO_2$  Inverse Opals and some Examples // *Mol. Photochem. – Var. Asp.* – 2007. – № 2007. – P. 63–86.
254. Beltue R.E. Catalytic Processing of Heavy Crude Oils and Residuals // *Fuel Sci. Technol. Int.* – 1993. – Vol. 11. – № 5–6. – P. 783–830.
255. Philippopoulos C., Papayannakos N. Intraparticle diffusional effects and kinetics of desulfurization reactions and asphaltenes cracking during catalytic hydrotreatment of a residue // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1988. – Vol. 27. – № 3. – P. 415–420.
256. Pereira C.J. et al. Metal deposition in hydrotreating catalysts. 2. Comparison with experiment // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1990. – Vol. 29. – № 4. – P. 520–521.
257. Robinson J.M., Robinson J.M. In-situ catalyst sulfiding, passivating and coking systems and methods: pat. US 9770712B2 USA. US, – 2016. – P. 25.
258. Sadeek S.A. et al. Hydrotreating of waste lube oil by rejuvenated spent hydrotreating catalyst // *Egypt. J. Pet.* Egyptian Petroleum Research Institute, – 2014. – Vol. 23. – № 1. – P. 53–60.
259. PerkinElmer. Атомная спектроскопия : Руководство по выбору подходящего метода анализа и прибора. – 2014. с. 1-16.
260. Калинин И.П., Мосичев В.И. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть III. Санкт-Петербург, – 2002. с. 692.
261. Saleh T.A. *Nanotechnology in Oil and Gas Industries: Principles and Applications.* Springer International Publishing, – 2017. 338 p.
262. Álvarez-Ramírez F. et al. Nickel promoter effect on hydrotreating catalysts structures by means

- of density functional theory (DFT). – 2013. – P. 212–218.
263. Alcock N.W. et al. Complexation between molybdenum(VI) and citrate: structural characterisation of a tetrameric complex  $K_4[(MoO_2)_4O_3(cit)_2] \cdot 6H_2O$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry*, – 1990. – Vol. 2. – P. 707–711.
264. Zhang R.-H., Zhou X.-W., Guo Y.-C. Crystalline and solution chemistry of tetrameric and dimeric molybdenum(VI) citrate complexes // *Inorganica Chim. Acta*. – 2013. – Vol. 406. – P. 27–36.
265. Furmanova N.G. et al. Crystal structure of the binary complex of cobalt and zinc chlorides with carbamide  $[Co(OCN_2H_4)_5(H_2O)][ZnCl_4]$  // *Crystallogr. Reports*. – 2010. – Vol. 55. – № 2. – P. 233–236.
266. Naumkin, Alexander V. Kraut-Vass, Anna Gaarenstroom S.W., Powell and C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [Electronic resource] // @ copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. – 2012. URL: [https://srdata.nist.gov/xps/Spec\\_query.aspx?EType=PE&ENE=162&ENEERR=1.0&EType1=PE&ENE1=&ENEERR1=1.0&EType2=1&ENE2=&ENEERR2=1.0&EType3=1&ENE3=&ENEERR3=1.0](https://srdata.nist.gov/xps/Spec_query.aspx?EType=PE&ENE=162&ENEERR=1.0&EType1=PE&ENE1=&ENEERR1=1.0&EType2=1&ENE2=&ENEERR2=1.0&EType3=1&ENE3=&ENEERR3=1.0).
267. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts // *Catal. Today*. – 2008. – Vol. 130. – P. 327–336.
268. Ryuichiro Iwamoto. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts // *Adv. Catal.* – 1999. – Vol. 44. – P. 417–503.
269. O'Young C. Effects of Alkali-Metal Promoters (Potassium and Cesium) on a Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 2016–2018.
270. Kantschewa M. et al. Nature and Properties of a Potassium-Promoted NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Water Gas Shift Catalyst // *J. Catal.* – 1984. – Vol. 87. – P. 482–496.
271. Vissenberg M.J. et al. Zeolite Y-supported cobalt sulfide hydrotreating catalysts III. Prevention of protolysis and the effect of protons on the HDS activity // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 189. – № 1. – P. 209–210.
272. Breyse M. et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. – 2003. – Vol. 86. – P. 5–16.

## **Приложения**

к диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Семейкиной Виктории Сергеевны

**«Функциональные материалы на основе полимерных микросфер для  
каталитических, адсорбционных и биомедицинских приложений»**

## Приложение 1

Таблица 26 – Условия синтеза полимерных микросфер методом эмульсионной полимеризации с использованием стирола в качестве мономера

Образец	Объем стирола, мл	Объем воды, мл	Масса инициатора, г	Скорость перемешивания, об/мин	T, °C	Диаметр*, нм
Влияние количества инициатора						
ПС №1	150	2500	6,00 (ПК)	300	90	260 (92)
ПС №2	150	2500	3,00 (ПК)	300	90	290 (83)
ПС №3	150	2500	2,50 (ПК)	300	90	230 (82)
ПС №4	150	2500	2,00 (ПК)	300	90	220 (82)
ПС №5	150	2500	1,50 (ПК)	300	90	280 (80)
ПС №6	150	2500	1,00 (ПК)	300	90	240 (81)
ПС №7	150	2500	0,75 (ПК)	300	90	210 (50)
ПС №8	150	2500	0,50 (ПК)	300	90	180 (25)
ПС №9	80	1500	3,0 (50%ПК+50% K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	300	90	150 (91)
Влияние количества мономера						
ПС №10	25	2700	2 (ПК)	300	90	140 (73)
ПС №11	50	2700	2 (ПК)	300	90	180 (88)
ПС №12	100	2700	2 (ПК)	300	90	250 (95)
ПС №13	150	2700	2 (ПК)	300	90	300 (94)
ПС №14	200	2700	2 (ПК)	300	90	350 (94)
ПС №15	600	2700 3 вес.% латекса ПС№8	2 (ПК)	300	90	340 (80)
ПС №16	600	2700 3 вес.% латекса ПС№15	2 (ПК)	300	90	850 (87)
Влияние скорости перемешивания						
ПС №17	150	2500	2 (ПК)	200	90	290 (88)
ПС №18	150	2500	2 (ПК)	300	90	220 (82)
ПС №19	150	2500	2 (ПК)	400	90	300 (94)
ПС №20	150	2500	2 (ПК)	300, УЗ эмульгирование в первые 20 мин 35 кГц, 150 Вт	80	200 (82)
Влияние температуры синтеза						
ПС №21	220	1800	0,66 (ПК)	300	90	250-390
ПС №22	220	1800	0,66 (ПК)	300	80	450
ПС №23	220	1800	0,66 (ПК)	300	75	390
ПС №24	220	1800	0,66 (ПК)	300	70	600
ПС №25	220	1800	0,66 (ПК)	300	65	435
ПС №26	220	1800	0,66 (ПК)	300	60	750-1150
Эксперименты с азо-инициаторами						

## Приложение 1 (продолжение)

Образец	Объем стирола, мл	Объем воды, мл	Масса инициатора, г	Скорость перемешивания, об/мин	T, °C	Диаметр*, нм
ПС №27	150	2500	2,0 АСВА	300	90	200 (86)
ПС №28	220	2500	1,0 АСВА	300	90	315 (75)
ПС №29	220	2500	1,5 АСВА	300	90	350 (77)
ПС №30	220	2500	1,5 ААРН	300	70	650 (73)
ПС №31	150 + 10 г малеиновой кислоты	2500	2,0 АСВА	300	90	210 (80)

\* Размер частиц определен методом лазерной дифракции и методом динамического рассеяния света. В скобках указан выход реакции, вычисленный как отношение экспериментально определенной массы сухого остатка, выделенного из латекса, к его теоретической массе.

Таблица 27 – Условия синтеза полимерных микросфер методом эмульсионной полимеризации в присутствии ПАВ и органических соразтворителей (скорость перемешивания 290-320 об/мин)

Образец	Объем стирола, мл	Объем воды, мл	Масса инициатора, г	Соразтворитель/ ПАВ	T, °C	Диаметр*, нм
ПС №32	150	1000	1 (ПК)	Ацетон 1000 мл	60	130 (75)
ПС №33	150	1740	1 (ПК)	Этанол 260 мл	60	200 (45)
ПС №34	150	2500	1 (ПК)	Стеариновая кислота** 6 г (выше ККМ)	90	90 (97%)
ПС №35	150	2500	3 (ПК)	Стеариновая кислота** 3 г (выше ККМ)	90	200 (89)
ПС №36	150	2500	1 (ПК)	Додецилсульфат натрия 0,6 г	90	200 (87%)
ПС №37	150	2500	1 (ПК)	Додецилсульфат натрия 5,6 г	90	90 (95%)
ПС №38	150	2500	1 (ПК)	Ундеценовая кислота 0,06**	90	300
ПС №39	150	2500	1 (ПК)	Ундеценовая кислота 0,6 г**	90	150
ПС №40	150	2500	1 (ПК)	Ундеценовая кислота 6 г**	90	60
ПС №41	150	2500	1 (ПК)	Додециламин**	90	Неоднородный продукт
ПС №42	150	2500	1 (ПК)	Span 80**	90	Неоднородный продукт

\* Размер частиц определен методом лазерной дифракции или динамического рассеяния света. В скобках указан выход реакции. \*\* ПАВ растворяли в мономере, после чего раствор эмульгировали в воде, содержащей эквивалентное количество щелочи.

## Приложение 2

Таблица 28 – Условия синтеза полимерных микросфер методом эмульсионной полимеризации с использованием метилметакрилата в качестве мономера

Образец	Объем ММА, мл	Объем воды, мл	Масса инициатора, г	Перемешивание, об/мин	T, °C	Диаметр*, нм
ПММА №1	300 (20 об.%)	1600	1,6 г АСВА	300	70	300 (79)
ПММА №2	390 (20 об.%)	2000	2,5 г ААРН	300	70	390 (85)
ПММА №3	300 (15 об.%)	2000	3 г ААРН	300	70	330 (86)
ПММА №4	390 (20 об.%)	2000	4 г ААРН	300	70	400 (87)
ПММА №5	390 (20 об.%)	2000	2,5 г КПС	300	70	350 (82)
ПММА №6	310 (12 об.%)	2500	4,65 АПС	300	70	250 (87)
ПММА №7	430 (17 об.%)	2500	2,3 АПС	300	70	280 (84)
ПММА №8	600 (24 об.%)	2500	2,3 АПС	300	70	420 (77)
ПММА №9	200 (8 об.%)	2500	2,3 АПС	300	70 80	350 (86)

\* Размер частиц определен методом лазерной дифракции и методом динамического рассеяния света. В скобках указан выход реакции, вычисленный как отношение экспериментально определенной массы сухого остатка, выделенного из латекса, к его теоретической массе.

### Приложение 3

Таблица 29 – Условия дисперсионной полимеризации стирола с использованием этанола в качестве дисперсионной среды

Образец	Растворитель	Ст, об.%	ДВБ, вес.%	Ини, вес.%	ПВП, вес.%	Т, °С	Размер и распределение*
ПС №36	EtOH 95%	10	-	1,2 АСВА	22	60	600 нм, монодисперсные
ПС №37	EtOH 95%	10	-	2,2 АСВА	22	60	800 нм, монодисперсные
ПС №38	EtOH 95%	10	-	1,2 АСВА	22	70	1,2 мкм, монодисперсные
ПС №39	EtOH 95%	10	-	3,1 АСВА	22	70	1 мкм, монодисперсные
ПС №40	EtOH 95%	10	1,4	3,1 АСВА	22	60, спустя 2 ч 80	1,2 мкм, монодисперсные, с неровной поверхностью
ПС №41	EtOH 95%	14	1,4	3,1 АИБН	22	60, спустя 2 ч 80	1,5 мкм, монодисперсные, с немного искаженной морфологией
ПС №42	EtOH 95%	15	6,6	1,0 АСВА	15	60, спустя 2 ч 80	Сильная агрегация продукта
ПС №43	EtOH 95%	15	3,3	1,0 АСВА	25	60, спустя 2 ч 80	~1,5 мкм, монодисперсные, с сильно искаженной поверхностью и морфологией
ПС №44	EtOH 95%	15	0,66	1,0 АСВА	30	60, спустя 2 ч 80	~1,3 мкм, монодисперсные, с немного искаженной морфологией (полые)
ПС №45-47	EtOH 95%	25÷3 5%	0÷0,4 0	1,5÷3,1	3,0÷4, 4	70	Образование побочного продукта, агрегация
ПС 48	EtOH 95%	34	0,30	3,0 АИБН	9	75	2,5 мкм, монодисперсные
ПС 49	EtOH 97%	28	0,25	2,6 АИБН	7	70	Монодисперсные, 3,5 мкм
ПС 50	EtOH 97%	37	-	2,6 АИБН	10	75	Монодисперсные, 2,5 мкм

\* Размер и распределение частиц по размерам оценивали методом СЭМ



## Приложение 4

Таблица 30 – Условия дисперсионной полимеризации стирола с использованием различных растворителей в качестве дисперсионной среды

Образец	Растворитель (об.)	Ст, об.%	ДВБ, вес.%	Ини, вес.%	ПВП, вес.%	Т, °С	Размер и распределение*
ПС №51	EtOH: <sup>1</sup> PrOH=1,65:1	19	-	1,0 АИБН	70	70	~ 1,5 мкм, монодисперсные
ПС №52	<sup>1</sup> PrOH	13	-	1,0 АСВА	22	75	1,8 мкм, уширенное распределение
ПС №53	<sup>1</sup> PrOH	14	0,66	1,0 АИБН	26	75	2-3 мкм, искаженной формы (полые, в форме бубликов) и с немного неровной поверхностью
ПС №54	EtOH:BuOH=1,65:1	17	-	1,0 АИБН	7	70	1-7 мкм, неправильной формы, агрегация
ПС №55	EtOH:BuOH=1,65:1	17	-	1,0 АИБН	10	70	1,5 мкм, монодисперсные
ПС №56	BuOH	10	-	2,8 АИБН	22	70	1-5 мкм, полидисперсные
ПС №57	BuOH	14	0,66	2,4 АИБН	16	70	1-5 мкм, полидисперсные, искаженной морфологии (полые)
ПС №58	BuOH	14	0,66	1,2 АИБН	16	70	3 мкм, монодисперсные, искаженной морфологии (малинка)
ПС №59	BuOH	14	-	1,2 АИБН	16	70	2 мкм, монодисперсные
ПС №60	BuOH	20	-	2,2 АИБН	11	70	4,5 мкм, монодисперсные, с небольшой примесью частиц < 1,5 мкм
ПС №61	BuOH	20	-	1,1 АИБН (чистый)	11	70	3-3,5 мкм, монодисперсные, с небольшой примесью частиц < 1,5 мкм
ПС №62	BuOH	33	-	2,2 АИБН	11	70	2-6 мкм, полидисперсные
ПС №63	BuOH	20	-	1,3 АИБН	11	70	4,0-4,5 мкм, относительно монодисперсные, с примесью частиц менее 2 мкм
ПС №64	BuOH	20	-	3,3 АИБН	11	70	3,5 мкм, относительно монодисперсные, с примесью частиц менее 1 мкм

\*Размер и распределение частиц по размерам оценивали методом СЭМ

## Приложение 5

Таблица 31 – Условия дисперсионной полимеризации стирола с использованием добавок толуола в качестве компонента дисперсионной среды (Т = 70 °С)

Образец	Растворитель (об.)	Ст, об.%	Ини, вес.%	ПВП, вес.%	Размер и распределение
ПС №65	EtOH:толуол=7,6:1	16	3,9 АИБН	12	Полидисперсный 1-4 мкм
ПС №66	EtOH:толуол=7,6:1	16	2,0 АИБН	12	Бидисперсный – ~3,3 мкм и широкий хвост 1-2 мкм
ПС №67	EtOH:толуол=7,6:1	16	2,0 АИБН	5	Полидисперсные 0,5-2 мкм
ПС №68	EtOH:толуол=4,8:1	15	5,2 АИБН	12	Бидисперсный 5-7 мкм и 1-3 мкм
ПС №69	EtOH:толуол=4,8:1	15	2,9 АИБН	12	Бидисперсный 2-3 мкм и 0,5-1,5 мкм
ПС №70	EtOH:толуол=4,8:1	15	2,9 АИБН	8	Полидисперсные 1-10 мкм

\*Размер и распределение частиц по размерам оценивали методом СЭМ

Таблица 32 – Условия дисперсионной полимеризации стирола с использованием добавок 2-этоксиэтанола в качестве компонента дисперсионной среды (ПВП 7 вес.%)

Образец	Растворитель (об.)	Ст, об.%	ДВБ, вес.%	Ини, вес.%	Т, °С	Размер и распределение*
ПС №71	EtOH:2-Этоксиэтанол 4, 5:1	35	0,26	2,7 АИБН	70	Полидисперсные, 1-4,5 мкм
ПС №72	EtOH:2-Этоксиэтанол 5,35:1	36	-	3,0 АИБН	75	Монодисперсные, 4 мкм, с небольшой примесью частиц менее 1 мкм
ПС №73	EtOH:2-Этоксиэтанол 5,35:1	43	-	3,0 АИБН	75	Монодисперсные, 4,5 мкм, с примесью частиц менее 1 мкм
ПС №74	EtOH:2-Этоксиэтанол 5,35:1	43	-	3,0 АИБН	70	Бидисперсные, 2,5-4,5 мкм и примесь более мелких частиц менее 1 мкм

\*Размер и распределение частиц по размерам оценивали методом СЭМ

## Приложение 6

Таблица 33 – Условия синтеза иерархических оксидов циркония

Образец	Zr(OPr) <sub>4</sub> /PrOH	Темплат/ жидкость	Сушка	Прокали- вание	Результат
ZrO <sub>2</sub> M	1:1	-	50 °С во влажной атм.	620 °С 5 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T1	1:0,5	ПС-SO <sub>4</sub> K 200 нм 1:1	50 °С в сухой атм.	550-650 °С 10 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T2	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 200 нм 1:1	50 °С во влажной атм.	600-650 °С 10 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T3	1:0,7	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5	50 °С в сухой атм.	650 °С 10 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T4	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,7	50 °С во влажной атм.	650 °С 9 ч	Белый рассыпчатый порошок
ZrO <sub>2</sub> T5	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	600 °С 9 ч	Белый рассыпчатый порошок
ZrO <sub>2</sub> T6	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,8	50 °С в сухой атм.	600 °С 9 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T7	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	600 °С 5 ч	Белый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T8	1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 180 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	600 °С 5 ч	Белый порошок с вкраплениями углерода
ZrO <sub>2</sub> T9	1:1	ПС- CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> 250 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	600 °С 5 ч	Белый порошок с вкраплениями углерода

## Приложение 7

Таблица 34 – Условия синтеза иерархических оксидов титана

Образец	Ti алкоксид/ <sup>i</sup> PrOH, мл/мл	Темплат/ жидкость, г/мл	Сушка	Прокали- вание	Результат
TiO <sub>2</sub> M	1:1	-	50 °С во влажной атм.	500 °С 5 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
TiO <sub>2</sub> T1	Ti(OPr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 200 нм 1:0,5 Капиллярная пропитка	50 °С во влажной атм.	550 °С 5 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T2	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:1,2 Капиллярная пропитка	50 °С в сухой атм.	650 °С 5 ч	Бежевый порошок
TiO <sub>2</sub> T3	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5 Капиллярная пропитка	50 °С во влажной атм.	570 °С 6 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T4	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:2	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5 Капиллярная пропитка	50 °С во влажной атм.	570 °С 6 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T5	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:3	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5 Капиллярная пропитка	50 °С во влажной атм.	570 °С 6 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T6	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1 + 1,5 мол.% HNO <sub>3</sub> в расчете на Ti	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5 Капиллярная пропитка	50 °С во влажной атм.	550 °С 4 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T7	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1 +1,5 мол.% HNO <sub>3</sub> в расчете на Ti	ПС-SO <sub>4</sub> K 250 нм 1:0,5 Диффузионная пропитка	50 °С во влажной атм.	550 °С 4 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T8	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА- C(NH)NH <sub>3</sub> Cl 350 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	500 °С 5 ч	Белый порошок

## Приложение 7 (продолжение)

Таблица 34 (продолжение) – Условия синтеза иерархических оксидов титана

Образец	Ti алкоксид/ <sup>i</sup> PrOH, мл/мл	Темплат/ жидкость, г/мл	Сушка	Прокали- вание	Результат
TiO <sub>2</sub> T9	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА-CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> 330 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	500 °С 5 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T10	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПС-SO <sub>4</sub> K 350 нм 1:0,8	50 °С в сухой атм.	500 °С 5 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода
TiO <sub>2</sub> T11	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 500 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	450 °С 4 ч 500 °С 4 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода, после доп. прокаливания - белый порошок
TiO <sub>2</sub> T12	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПС-SO <sub>4</sub> H 250 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	450-600 °С 9 ч	Серый порошок с вкраплениями углерода, после доп. прокаливания - белый порошок
TiO <sub>2</sub> T13	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 350 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	500 °С 4 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T14	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 450 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	500 °С 4 ч	Белый порошок
TiO <sub>2</sub> T15	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> / <sup>i</sup> PrOH 1:1	ПММА-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 600 нм 1:0,5	50 °С во влажной атм.	500 °С 4 ч	Белый порошок

## Приложение 8

### Установка для каталитических экспериментов по гидропереработке нефти

Тестирование катализаторов в процессе гидроочистки тяжелых фракций нефти проводили в лабораторном проточно-циркуляционном реакторе Берти (Autoclave Engineers, USA). Конструкция реактора подразумевает работу как в режиме идеального вытеснения (РИВ), так и режиме идеального смешения (РИС). Интенсивное вращение корзинки наряду с непрерывной рециркуляцией реагентов в РИС обеспечивает безградиентные условия по всему объему реактора. Установка подразумевает одновременную подачу газовых и жидких реагентов, а также тщательный контроль всех характеристик процесса: скорости подачи смеси, скорости циркуляции и вращения, а также давления и температуры. Для разделения продуктов реакции система снабжена термостатируемым сепаратором с вентилями для отвода газовой и жидкой составляющей (Рисунок 91).

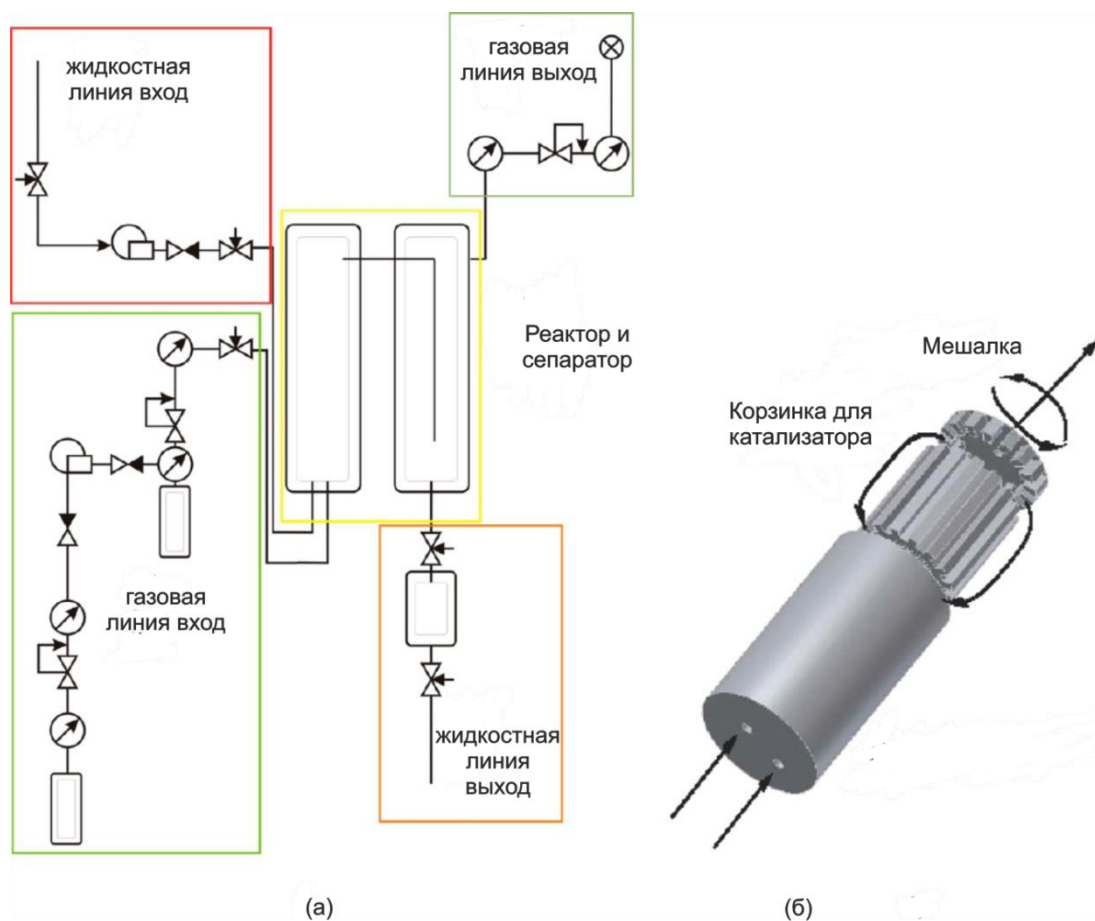


Рисунок 91 – Установка переработки тяжелых углеводородов: (а) схема газовой и жидкостной линии и (б) внешний вид реактора

## Приложение 8 (продолжение)

Таблица 35 – Параметры экспериментальной лабораторной установки переработки тяжелых углеводородов

Параметр	Диапазон значений
Температура, °С	380-650
Давление, бар	70-200
Время пребывания катализатора, ч	120-1400
Внутренний объем реактора, мл	50
Объем корзинки для катализатора, мл	6
Объем сепаратора, мл	200
Скорость вращения, об /мин	Не менее 15
Нагрузка на катализатор, мл сырья/мл кат·час	0,5-2,0
Подача H <sub>2</sub> , мл/мл сырья	500-1000
Парциальное давление H <sub>2</sub> , бар	1-200
Условная вязкость сырья	Не менее 6 (при 50 °С)

## Приложение 9

Таблица 36 – Характеристики тяжелой нефти Татарстана, используемой в качестве сырья в экспериментах по *in situ* сульфидированию и для гидропереработки на CoMoS и CoNiS катализаторах на основе оксида алюминия и сепиолита

Параметр	Значение
Элементный состав, вес. %	
C	81,2
H	11,0
S	3,4
V	0,033
Ni	0,067
Вязкость, сСт	
25 °С	3600
80 °С	1600
Плотность при 15 °С	
кг/м <sup>3</sup>	967,5
API	14,8
Фракционный состав, вес. %	
Бензиновая <180 °С	0
Дизельная 180-360 °С	21,2
Остаток >360 °С	78,8
Асфальтены, вес.%	10,2
Коксуемость по Конрадсону, вес. %	9,3



### Приложение 9 (продолжение)

Таблица 37 – Характеристики тяжелой нефти Татарстана, используемой в качестве сырья в экспериментах по трехстадийной гидропереработке

Параметр		Значение		
Элементный состав, вес. %				
C		83,2		
H		12,3		
N		0,7		
S		4,3		
Атомное соотношение H : C		1,76		
V, ppm		200		
Ni, ppm		60		
Вязкость, см <sup>2</sup> /с		37,1		
Плотность, г/см <sup>3</sup>		0,96		
Коксуемость про Конрадсону, вес. %		9,7		
Фракционный состав, вес. %				
бензиновая фракция ( н.к.< 200 <sup>0</sup> С)		0		
дизельная фракция (200-350 <sup>0</sup> С)		21		
вакуумный газойль (350-500 <sup>0</sup> С)		31		
гудрон (>500 <sup>0</sup> С)		48		
Групповой состав, вес. %				
углеводороды		смолы		асфальтеновые компоненты
насыщенные	ароматические	бензольные	спиртобензольные	
25,4	44,7	13,4	10,3	6,4

## Приложение 10

### Описание методики измерения кислотных характеристик материалов термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>)

Для измерения количества и силы кислотных центров использовался метод термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>), реализованный с использованием специально сконструированного лабораторного стенда. В газовую линию стенда входят два регулятора расхода газа на аммиак и гелий (РРГ-12), реактор с анализируемым образцом, контролируемым разогревом ( $\Delta U$ ), измерительными хромель-алюмелевыми термопарами внутри слоя (ХА1) и на печке (ХА2), дросселем для контролируемой скорости отбора пробы в камеру предварительного вакуумирования (Д), вакуумного регулятора давления до себя для поддержания постоянного давления на входе масс-спектрометра 0,1 атм (РДДС), вакуумного насоса (ВН) и дроссель-напекателя для регулировки потока в аналитическую камеру масс-спектрометра RGA100 (Stanford Research System) (Рисунок 92).

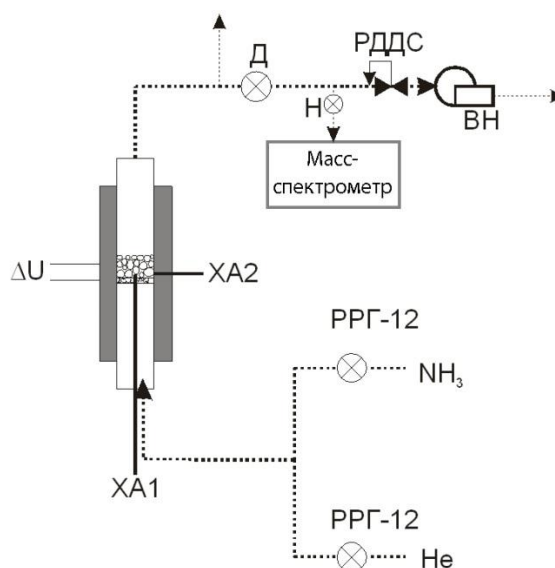


Рисунок 92 – Газовая линия установки для проведения анализа ТПД аммиака

Измерение кислотности методом ТПД проводили в полуавтоматическом режиме согласно нижеприведенному протоколу:

#### 1. Настройка измерительного блока масс-спектрометра

Перед началом измерений из камеры масс-спектрометра откачивали газовую атмосферу до давления  $10^{-8}$  мБар и ниже, в камере предварительного вакуума устанавливали давление 0,1 Бар. После этого включали измерительный блок масс-спектрометра и ионизатор (24 В, 10Вт). Затем напекателем выставляли рабочее давление в измерительной камере ( $10^{-5}$  мБар).

## Приложение 10 (продолжение)

### 2. Тренировка образца

0,2–1,0 г твердого образца помещали в реактор в зону термодпары ХА1 для контроля температуры на образце. Затем проводили предварительный нагрев образца до 300-550 °С в токе гелия (скорость подачи 1 мл/с), чтобы освободить поверхность образца от адсорбированных молекул воды, CO<sub>2</sub> и других примесей. После тренировки образец охлаждали до температуры 100 °С в токе гелия.

### 3. Адсорбция аммиака

При температуре 100 °С к газовому потоку гелия добавляли аммиак так, чтобы объемная доля аммиака составляла 50 % (скорость подачи 1 мл/с) в течение 5 минут. Затем поток аммиака перекрывали и ждали появления сигнала проскока аммиака на масс-спектрометре.

### 4. Измерение ТПД NH<sub>3</sub>

Измерение интенсивности сигнала аммиака проводили при линейном разогреве слоя образца и постоянной скорости подачи гелия до конечной температуры. Скорость нагрева составляла 600 К/ч. После достижения критической температуры охлаждали реактор, вынимали образец и повторно взвешивали.

### 5. Обработка выходных кривых ТПД NH<sub>3</sub>

Обработку кривых ТПД NH<sub>3</sub> осуществляли автоматически в программе, написанной в среде Labview, получали следующую зависимость сигнала  $h(T)$  от количества аммиака  $n_{\text{NH}_3}$ :

$$h(T) = \overline{n_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{dt}{dT} \text{ [моль/К/Г]}$$

Дальнейшую обработку проводили в среде Origin, кривую аппроксимировали как совокупность гауссиановских пиков:

$$h = \sum_i \frac{H_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(T-T_{c,i})^2}{w_i^2}}$$

где  $H_i$  – интегральная кислотность  $i$  кислотной группы,  $T$  – температура,  $T_{c,i}$  – характерная температура  $i$  кислотной группы,  $w_i$  – температурная полуширина  $i$  группы.

Общую интегральную кислотность определяли как сумму интегральных кислотностей всех групп:  $H = \sum_i H_i$ .

## Приложение 11

Таблица 38 – Критические концентрации мицеллообразования для различных поверхностно-активных веществ

ПАВ	Критическая концентрация мицеллообразования [1], моль/л
Лаурилсульфат натрия	$0,9 \cdot 10^{-2}$ при 50°C
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ при 50°C
Стеарат калия $C_{17}H_{35}COOK$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ при 50°C
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ при 25°C
Олеат калия $C_{17}H_{33}COOK$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ при 25°C
10-ундеценоат натрия [2]	0,116 при 25°C 0,114 при 30°C

[1] Кнунянц И.Л. Источник: Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 3. - М.: Советская энциклопедия., 1992. С. 302. // Химическая энциклопедия. Том 3. Советская энциклопедия, – 1992. – Р. 302.

[2] Sprague E.D., Duecker D.C., Larrabee C.E. The effect of a terminal double bond on the micellization of a simple ionic surfactant // J. Colloid Interface Sci. – 1983. Vol. – 92.– № 2. – Р. 416–421.

## Приложение 12

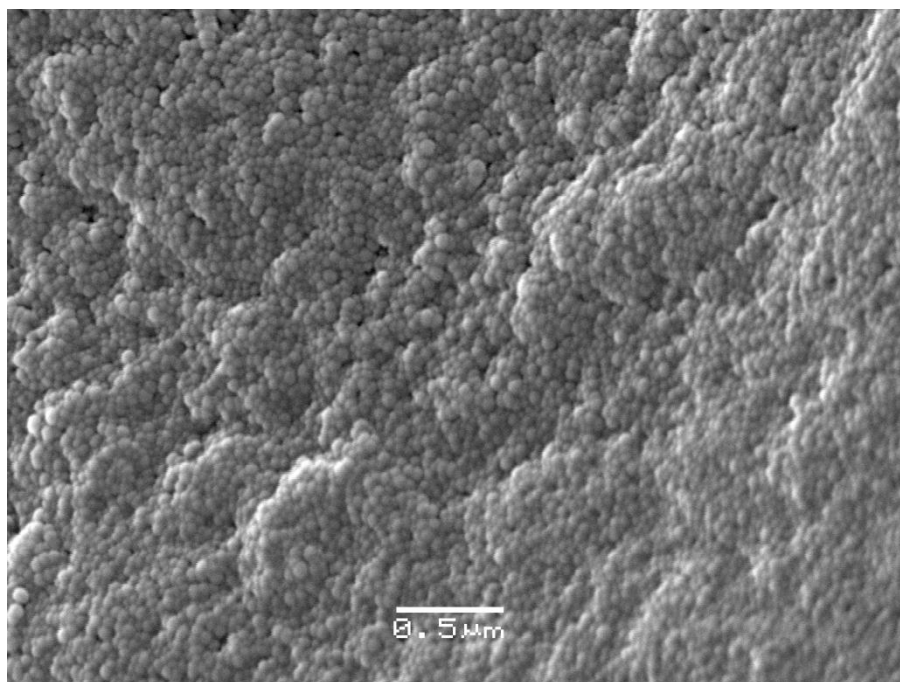


Рисунок 93 – Снимок СЭМ высушенного ПС латекса, полученного эмульсионной полимеризацией в присутствии стеариновой кислоты с концентрацией выше ККМ (2,4 г/л)

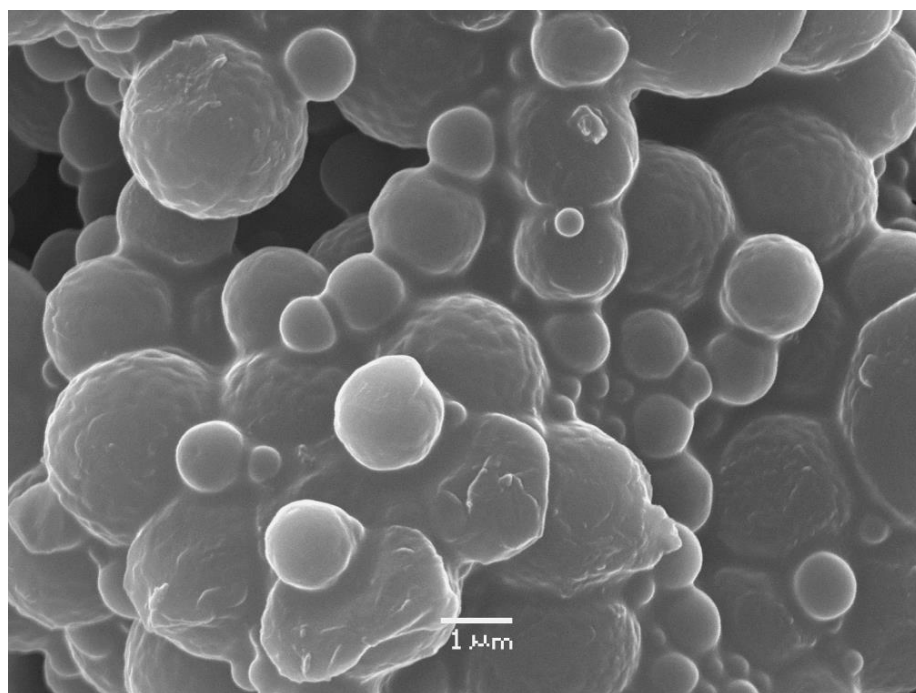


Рисунок 94 – Снимок СЭМ ПС латекса, полученного дисперсионной полимеризацией при содержании стабилизатора ПВП-40 менее 3 вес.% от массы стирола

### Приложение 13

Таблица 39 – Расчет параметров растворимости Хансена/Гильдебральда для различных дисперсионных сред

Состав смеси	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	$\delta$
EtOH 10% стирола	15,9	8,5	13,1	22,3
EtOH 15% стирола	16,0	8,3	12,9	22,2
EtOH 20% стирола	16,0	8,1	12,7	22,0
EtOH 28% стирола	16,2	7,8	12,3	21,7
EtOH 37% стирола	16,3	7,4	11,8	21,4
85,5% EtOH 4,5% H <sub>2</sub> O 10% стирола	15,9	9,2	15,8	24,2
80,75% EtOH 4,25% H <sub>2</sub> O 15% стирола	16,0	9,0	15,5	24,0
76% EtOH 4% H <sub>2</sub> O 20% стирола	16,0	8,8	15,2	23,8
68,4% EtOH 3,6% H <sub>2</sub> O 28% стирола	16,1	8,4	14,8	23,4
59,85% EtOH 3,15% H <sub>2</sub> O 37% стирола	16,3	8,0	14,1	23,0
iPrOH 13% стирола	16,0	5,7	15,5	23,0
iPrOH 15% стирола	16,0	5,7	15,4	22,9
BuOH 10% стирола	16,2	5,4	15,0	22,7
BuOH 14% стирола	16,2	5,3	14,7	22,5
BuOH 20% стирола	16,4	5,1	14,2	22,2
BuOH 33% стирола	16,6	4,6	13,0	21,6
EtOH 50% iPrOH 31% стирол 19%	16,1	7,3	13,5	22,2
EtOH 52% BuOH 31% стирол 17%	16,1	7,4	13,3	22,1
EtOH 70,3%, H <sub>2</sub> O 3,7%, толуол 10% стирол 16	16,1	8,5	14,7	23,4
EtOH 66,5%, H <sub>2</sub> O 3,5%, толуол 15% стирол 15	16,1	8,3	14,3	23,1
EtOH 63,7%, H <sub>2</sub> O 3,3%, толуол 19% стирол 14	16,2	8,1	14,0	22,9
52,1% EtOH 2,7% H <sub>2</sub> O 10,2% 2-Этоксэтанол 35% стирола	16,3	8,0	14,0	22,9
45,6% EtOH 2,4% H <sub>2</sub> O 9,0% 2-Этоксэтанол 43% стирола	16,5	7,5	13,3	22,5

## Приложение 14

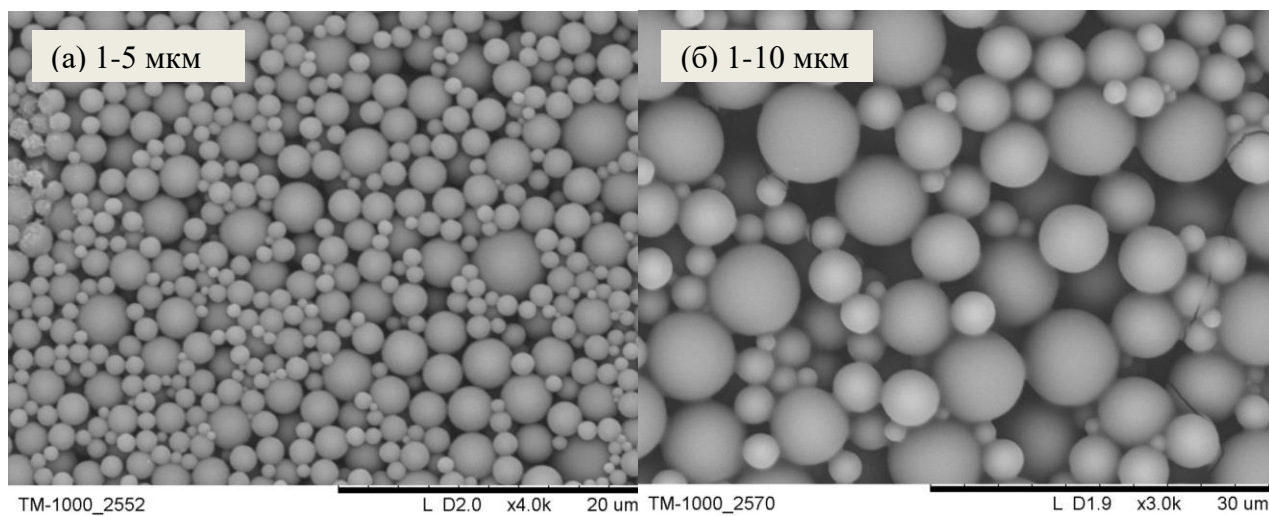


Рисунок 95 – Снимки СЭМ ПС микрофер, полученных дисперсионной полимеризацией в условиях: (а) BuOH, 10 об.% стирола, 2,9 вес. %% ACVA, 22 вес.% ПВП, 70°C; (б) EtOH:толуол=66:20, 14 об.% стирола, 3 вес.% AIBN, 8 вес.% ПВП, 70°C

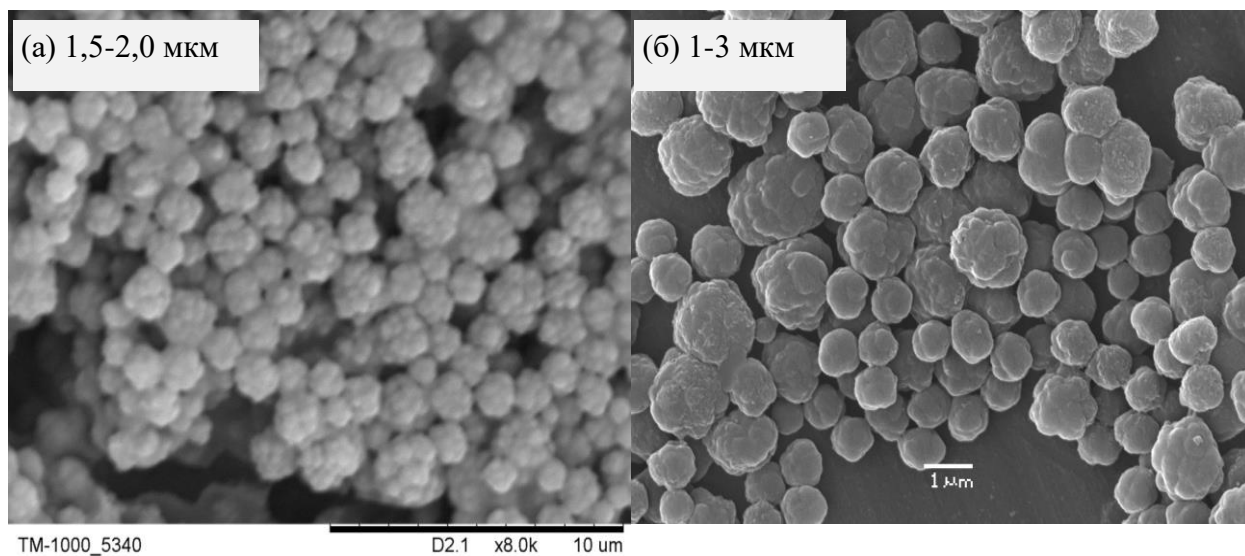


Рисунок 96 – Снимок СЭМ ПС микрофер, полученных дисперсионной полимеризацией в условиях: (а) EtOH, 15 об. % стирола, 3,3 вес.% ДВБ, 3,3 вес.% ACVA, 25 вес.% ПВП, 70°C  
(б) EtOH, 10 об.% стирола, 5 вес.% ДВБ, 1,6 вес.% ACVA, 15 вес.% ПВП, 70°C

## Приложение 15

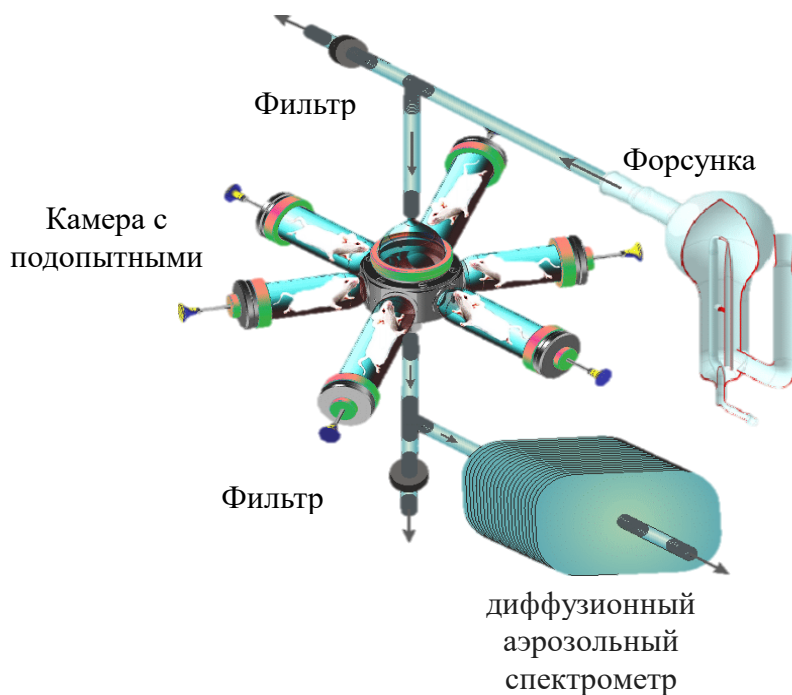


Рисунок 97 – Схема установки для изучения проникающей способности аэрозолей в органы животных

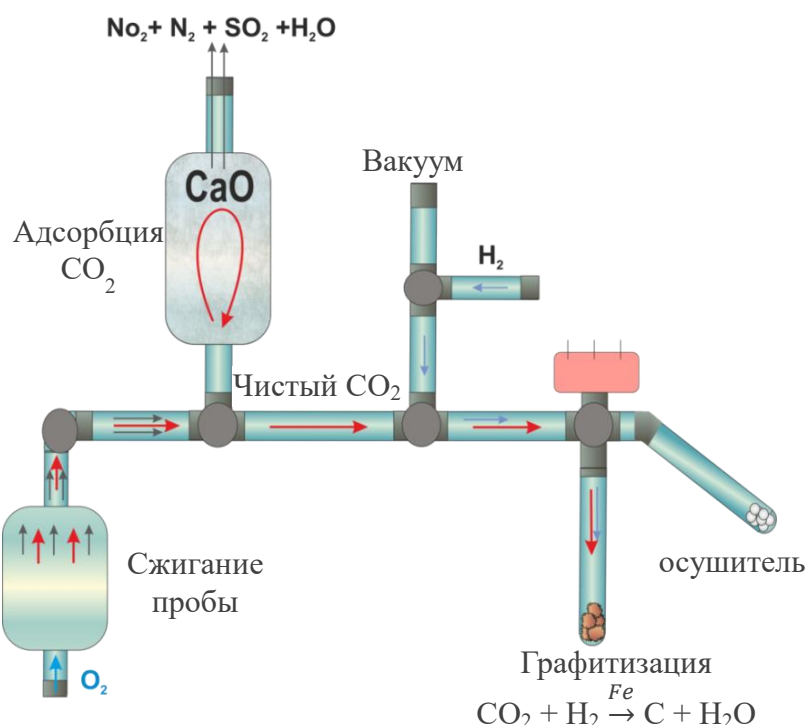


Рисунок 98 – Схема установки для приготовления углеродных мишеней из биологических проб для последующего анализа содержания  $^{14}\text{C}$ -метки методом ускорительной масс-спектрометрии



## Приложение 16

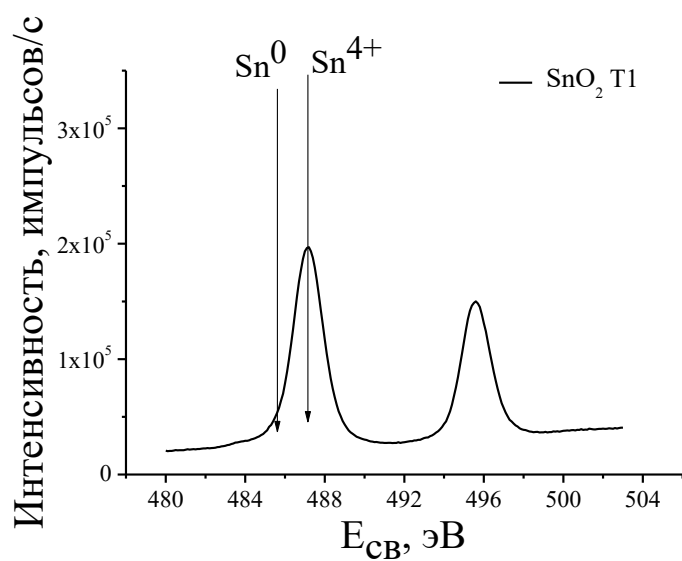


Рисунок 99 – РФЭС спектр Sn3d образца оксида олова SnO<sub>2</sub> T1

Таблица 40 – Содержание элементов в приповерхностном слое образца SnO<sub>2</sub> T1, ат.%

Образец	Pt	Cl	C	N	Sn	O
SnO <sub>2</sub>	0,0	7,5	17,8	0,27	32,1	42,3

## Приложение 17

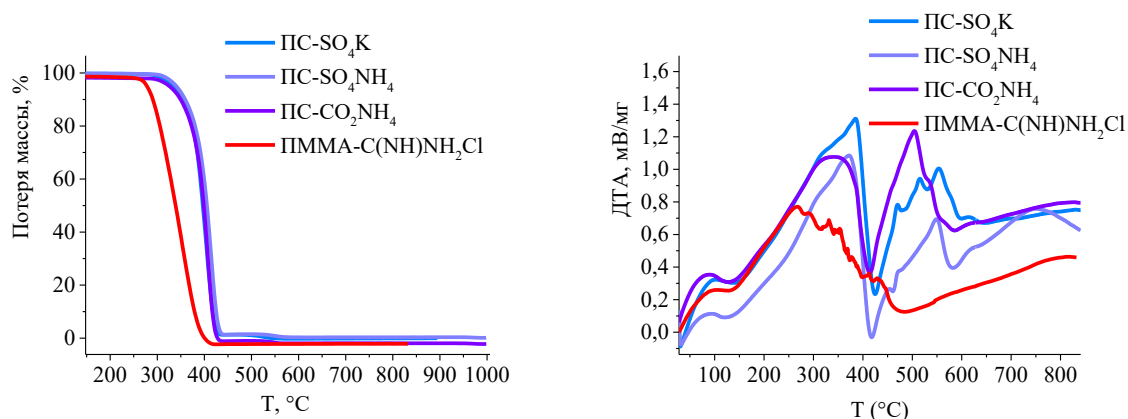


Рисунок 100 – Данные термогравиметрического анализа (справа) и дифференциальной сканирующей калориметрии (слева) ПС и ПММА темплатов с различными инициаторами

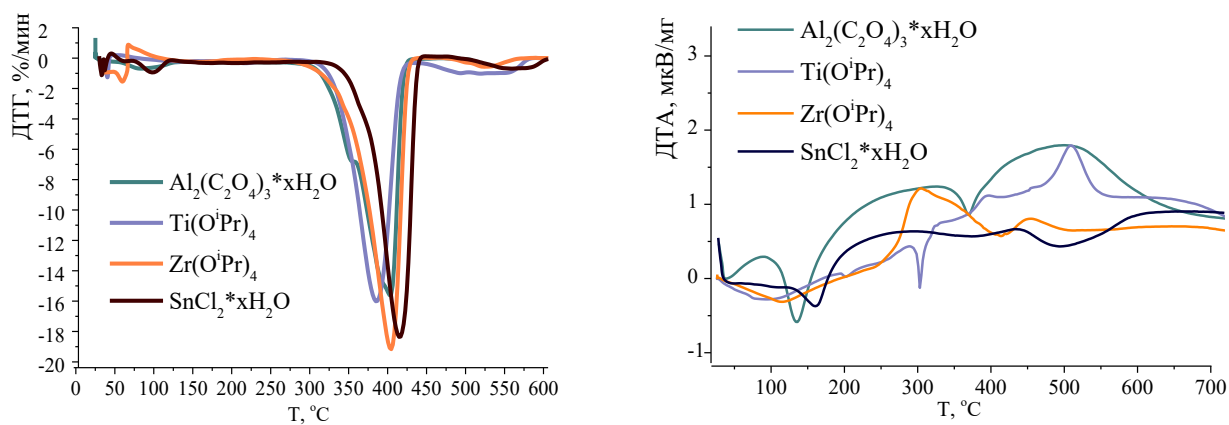


Рисунок 101 – Данные дифференциального термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии предшественников для получения мезопористых оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  М,  $\text{ZrO}_2$  М,  $\text{TiO}_2$  М,  $\text{SnO}_2$  М

## Приложение 18

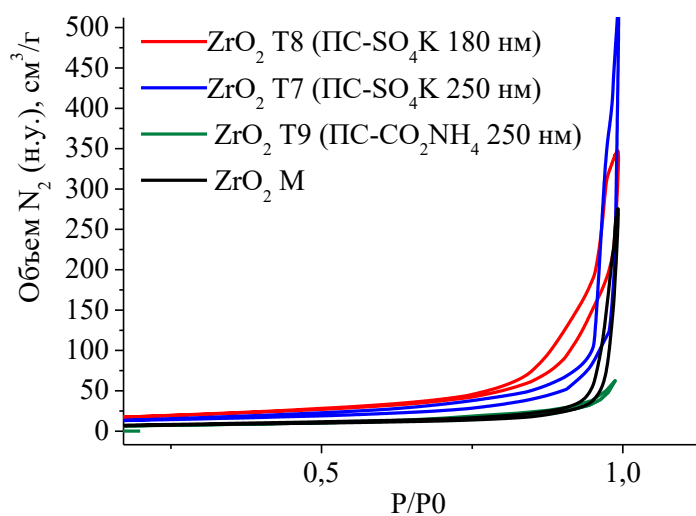


Рисунок 102 – Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для образцов оксида циркония, с использованием темплата и без него

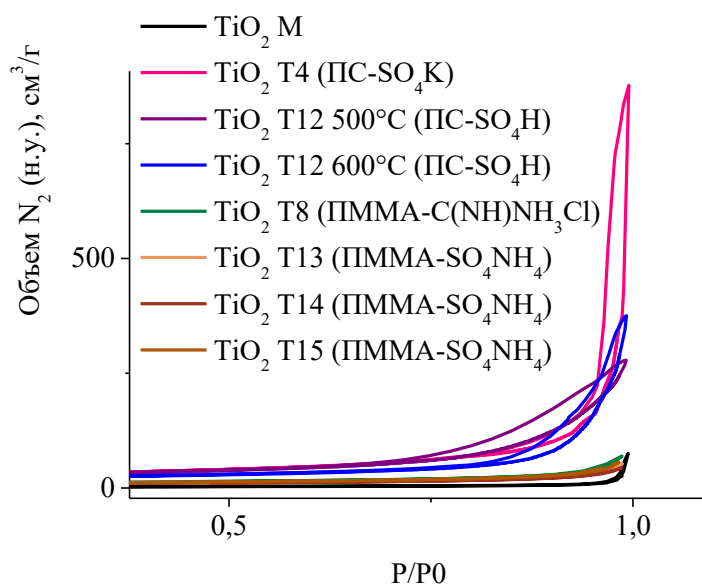


Рисунок 103 – Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для образцов оксида титана, с использованием темплата и без него

## Приложение 19

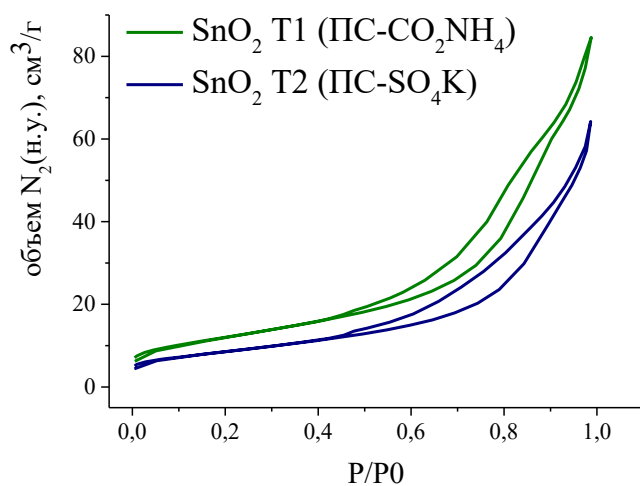


Рисунок 104 – Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для образцов оксида олова с использованием темплата

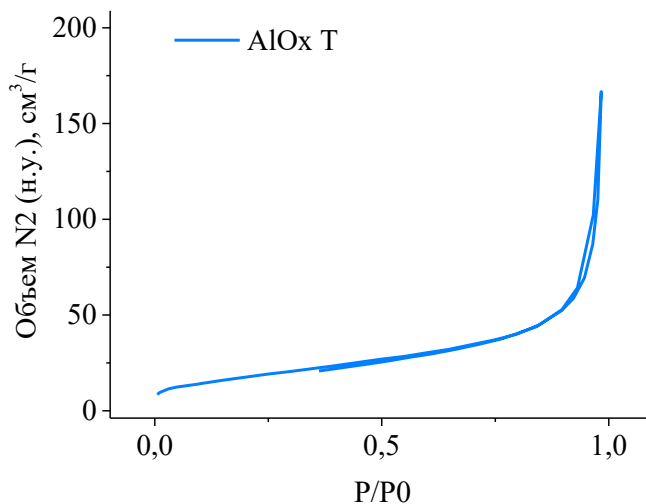


Рисунок 105 – Изотерма низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для образцов оксида алюминия, полученного из оксалата алюминия с использованием темплата

## Приложение 20

Таблица 41 – СЭМ-ЭДС элементный анализ темплатных образцов диоксида титана, полученных с помощью микросфер с различными инициаторами, ат. %

Элемент	Группы инициатора	Ti	O	C	S	K
TiO <sub>2</sub> M	-	29,61±0,13	59,06±1,78	1,77±0,18	< по	< по
TiO <sub>2</sub> T1	-SO <sub>4</sub> K	26,82±0,13	58,59±1,83	3,56±0,33	0,30±0,03	1,19±0,04
TiO <sub>2</sub> T8	-C(NH)NH <sub>3</sub> Cl	30,31±1,98	57,62±1,98	2,86±0,34	< по	< по
TiO <sub>2</sub> T11	-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	29,17±0,15	68,03±1,77	1,21±0,18	0,90±0,03	< по
TiO <sub>2</sub> T13	-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	30,13±0,14	58,01±1,92	2,20±0,22	0,17±0,3	< по
TiO <sub>2</sub> T14	-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	29,34±0,14	58,34±1,86	2,41±0,19	0,12±0,02	< по
TiO <sub>2</sub> T15	-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	28,82±0,13	58,98±1,80	2,29±0,31	< по	< по

Таблица 42 – CHNS анализ образца оксида олова (IV), полученного с помощью ПС-CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> микросфер, вес. %

Элемент	C	H	S
SnO <sub>2</sub> T3	0,35±0,13	0,33±0,01	0,45±0,01

Таблица 43 – РФЛА-СИ элементный анализ образцов нанесенных ниобиевых катализаторов на основе темплатного оксида циркония (IV), полученных с помощью ПС-SO<sub>4</sub>K микросфер, вес. %

Элемент	Zr	Hf	Na	Nb	K	S
3%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> T7	62,00	5,09	1,25	1,19	2,19	<b>0,38</b>
6%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub> T8	82,58	6,00	5,85	3,87	0,46	<b>0,42</b>

## Приложение 21

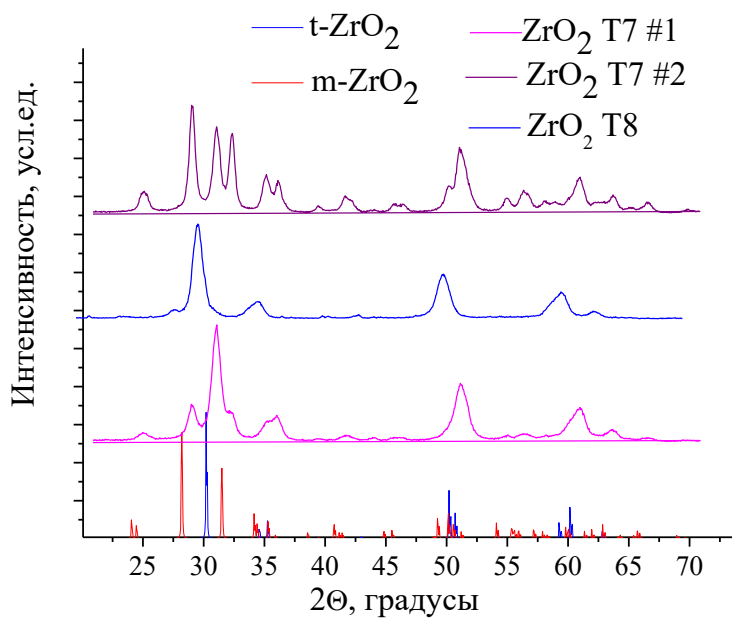


Рисунок 106 – Рентгенограммы порошков иерархических  $ZrO_2$

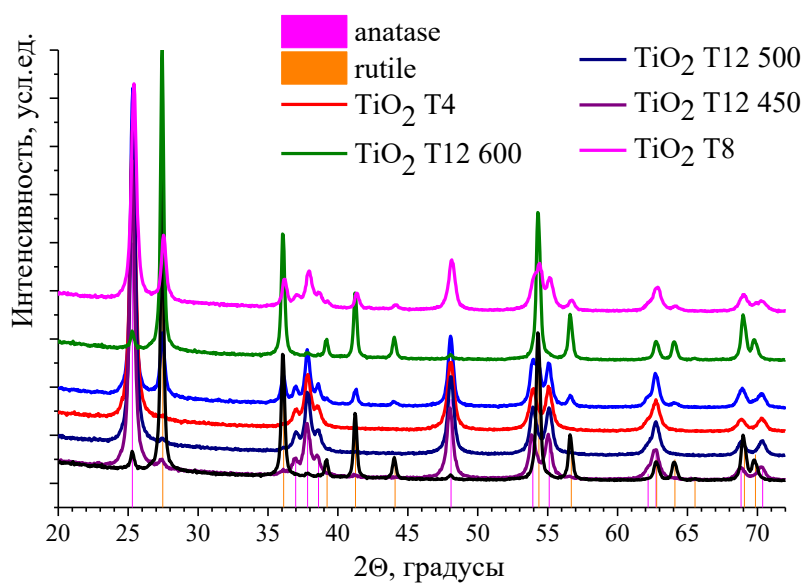


Рисунок 107 – Рентгенограммы порошков иерархических  $TiO_2$

## Приложение 21 (продолжение)

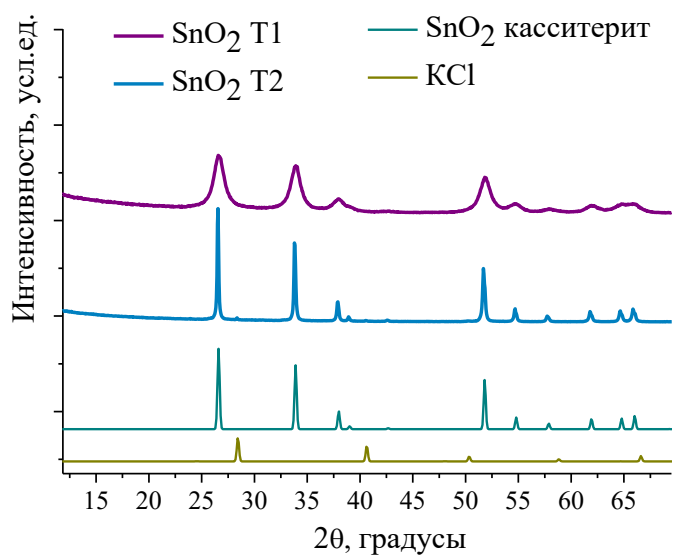


Рисунок 108 – Рентгенограммы порошков иерархических SnO<sub>2</sub>

## Приложение 22

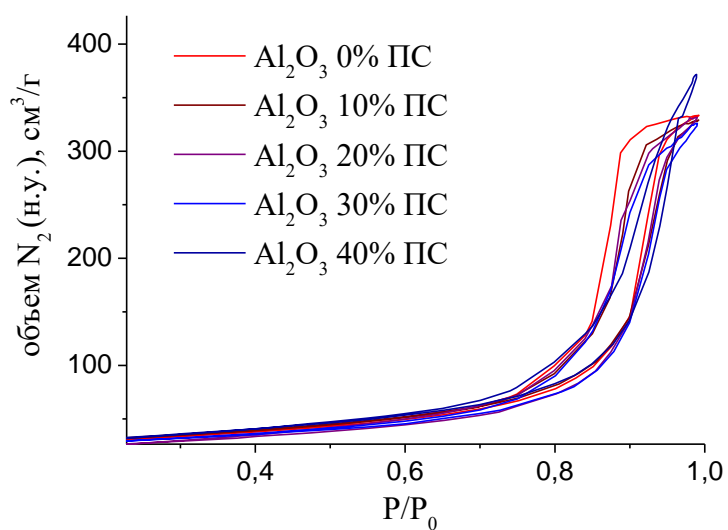


Рисунок 109 – Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для серии образцов оксида алюминия, полученного с использованием суспензии микросфер из предшественника ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань)

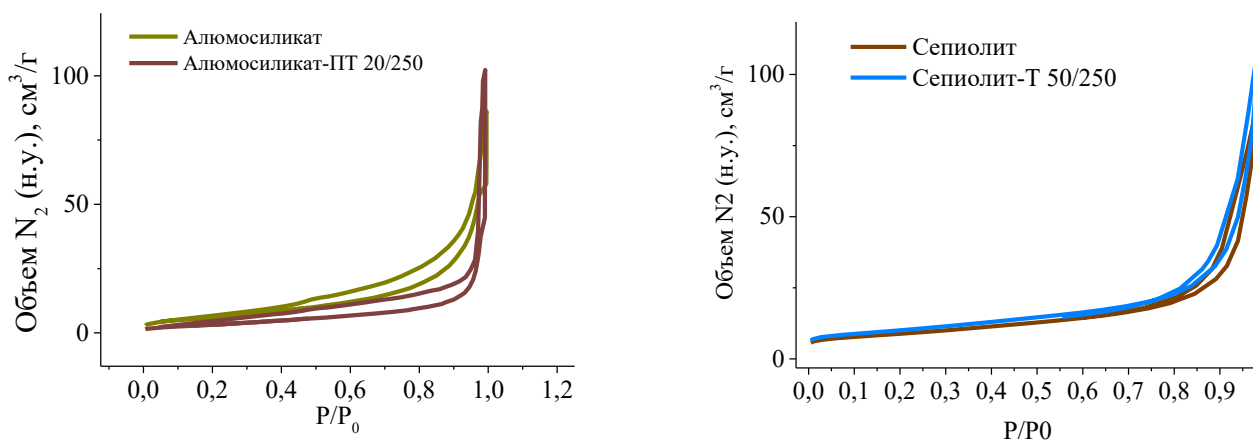


Рисунок 110 – Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для образцов природного алюмосиликата (слева) и сепиолита (справа), полученных с использованием темплата и без



## Приложение 22 (продолжение)

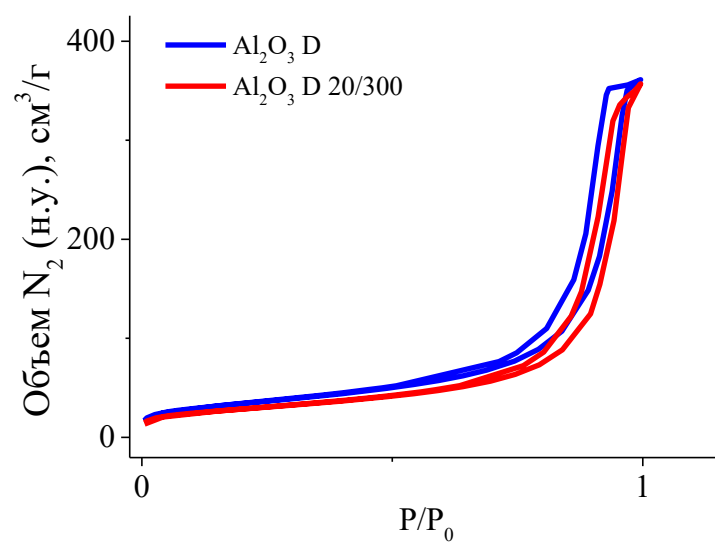


Рисунок 111 – Изотермы низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$  для серии образцов оксида алюминия, полученного с использованием суспензии микросфер из предшественника Disperal

## Приложение 23

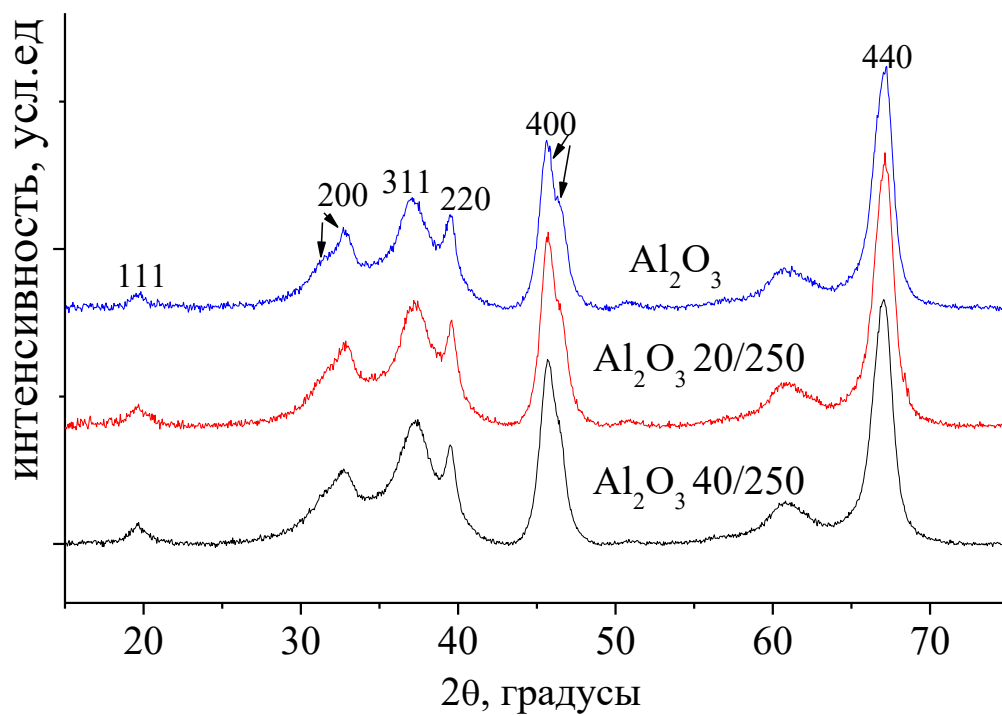


Рисунок 112 – Рентгенограммы порошков для серии образцов оксида алюминия, полученного с использованием суспензии микросфер из предшественника ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань)

## Приложение 24

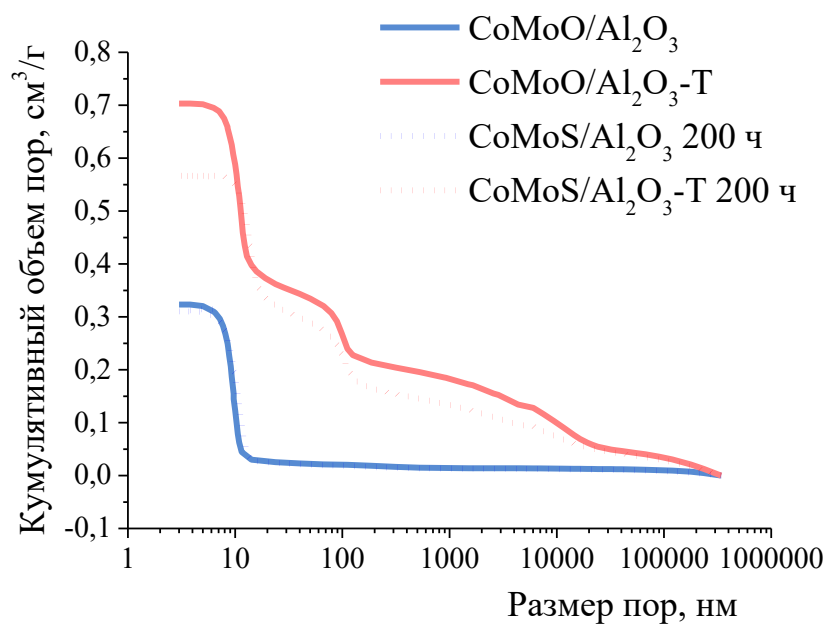


Рисунок 113 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для иерархических и мезопористых гранул катализаторов CoMoO(S)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после гидропереработки

## Приложение 25

### Расчет площади поверхности активного компонента в приближении сферических частиц разного диаметра

Пусть доля частиц меньшего диаметра составляет  $a$

диаметр малых частиц  $D_{\text{small}} := 0.5 \text{ nm}$

диаметр крупных частиц в иерархическом катализаторе  $D_{\text{hier}} := 7 \text{ nm}$

диаметр крупных частиц в мезопористом катализаторе  $D_{\text{meso}} := 3 \text{ nm}$

Принимая во внимание разное количество объема фазы активного компонента в мезопористом и иерархическом катализаторах  $V_{\text{hier}}$  и  $V_{\text{meso}}$

$$V_{\text{hier}} := 1 \quad V_{\text{meso}} := 0.5$$

находим число частиц в единице объема

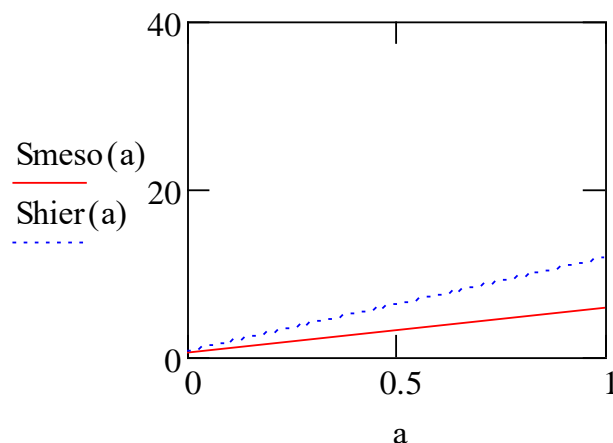
$$N_{\text{meso}} := \frac{3 \cdot V_{\text{meso}}}{4 \cdot a \cdot \pi \left( \frac{D_{\text{small}}}{2} \right)^3 + 4 \cdot (1 - a) \cdot \pi \left( \frac{D_{\text{meso}}}{2} \right)^3}$$

$$N_{\text{hier}} := \frac{3 \cdot V_{\text{hier}}}{4 \cdot a \cdot \pi \left( \frac{D_{\text{small}}}{2} \right)^3 + 4 \cdot (1 - a) \cdot \pi \left( \frac{D_{\text{hier}}}{2} \right)^3}$$

Выражение для площади поверхности будет иметь вид

$$S_{\text{meso}}(a) := N_{\text{meso}} \cdot a \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_{\text{small}}}{2} \right)^2 + N_{\text{meso}} \cdot (1 - a) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_{\text{meso}}}{2} \right)^2$$

$$S_{\text{hier}}(a) := N_{\text{hier}} \cdot a \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_{\text{small}}}{2} \right)^2 + N_{\text{hier}} \cdot (1 - a) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_{\text{hier}}}{2} \right)^2$$



## Приложение 26

Таблица 44 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов несulfидированных CoMo катализаторов

Образец	[Co]/[Al]	[Mo]/[Al]	[Mo]/[Co]	[O]/[Al]	[S]/[Al]	[C]/[Al]	[Ni]/[Al]
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	0,036	0,093	2,60	1,88	–	<b>0,26</b>	–
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 72 ч	0,057	0,214	3,77	3,87	0,086	<b>2,82</b>	0,038
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	0,053	0,142	2,68	14,56	0,232	<b>65</b>	–
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,029	0,057	1,97	1,68	–	<b>0,20</b>	–
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72 ч	0,032	0,091	2,81	2,17	0,047	<b>0,48</b>	0,005
CoMoO(S)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 120 ч	0,016	0,093	5,83	1,96	0,088	<b>0,53</b>	0,004

Таблица 45 – Значения энергий связи Co2p<sub>3/2</sub>, Mo3d<sub>5/2</sub>, O1s, C1s (эВ) несulfидированных CoMo катализаторов.

Образец	Co2p <sub>3/2</sub>	Mo3d <sub>5/2</sub>	O1s	S2p	C1s	Ni2p <sub>3/2</sub>	Ca2p <sub>3/2</sub>
Комплекс MoCo исходный	781,92 (15,78)	232,71	531,39 532,72	–	284,80 288,71	–	–
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	781,48 (15,94)	232,60	531,25	–	284,55	–	–
CoMoO(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 72 ч	781,53 (15,58)	232,12	528,06 531,24	169,39	280,08 284,30	855,63	348,06
CoMoO(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	781,55 –	232,39	531,12	161,83 169,13	283,30 285,01	–	–
CoMoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	781,49 (15,84)	232,4 0	531,21	–	284,90	–	–
CoMoO(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72 ч	781,67 (15,69)	232,3 0	531,42	169,54	284,88	856,18	348,23
CoMoO(S)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 120 ч	781,70 (15,78)	232,3 1	531,34	162,71 165,61 169,00	280,69 284,82	856,53	Cu2p <sub>3/2</sub>  932.66

## Приложение 27

Таблица 46 – Исследование окружения атомов Мо в комплексе состава  $K_4[Mo_4O_{11}(C_6O_7H_5)_2] \cdot 6H_2O$  с помощью программы HyperChem 8.0

Связь	Длина, Å (±0,05)	Связь	Длина, Å (±0,05)
Mo-O (term)	1,69	Mo2-C(βC=O)	3,25
Mo1-O(bridge Mo2)	1,88	<b>Mo1-Mo2</b>	<b>3,36</b>
Mo2-O(bridge Mo3)	1,91	Mo1-C(βC=O)	3,36
Mo2-O(bridge Mo1)	1,94	Mo2-Mo3	3,64
Mo1-O(α-OH)	1,97	Mo1-C(CH <sub>2</sub> )	3,64 (4,19)
Mo1- O(αC-O)	2,18	<b>Mo-K<sup>+</sup></b>	<b>3,7</b>
Mo2-O(βC=O)	2,30	Mo1- O(αC=O)	4,17
Mo2-O(βC-O)	2,30	Mo2- C(αC=O)	4,28
Mo1-O(βC=O)	2,33 (4,11)	<b>Mo1-Mo3</b>	<b>5,69</b>
Mo1- C(αC-OH)	2,90	<b>Mo1-Mo4</b>	<b>5,87</b>
Mo1- C(αC=O)	2,96		

## Приложение 28

Таблица 47 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т и CoNiMoS /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т.

Образец	[Co]/[Mo]	[Ni]/[Mo]	[Co]/[Ni]	[Co]/[Al]	[Ni]/[Al]	[Mo]/[Al]	[S]/[Al]	[S]/[Mo] <sup>*</sup>	[O]/[Al]	[C]/[Al]
CoMoS/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	0,37	0,0	–	0,01	0,0	0,03	0,08	5,8	1,67	0,48
CoMoS/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	0,34	0,25	1,36	0,01	0,01	0,03	0,15	8,1	1,85	1,3
CoNiMoS/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	0,20	0,15	1,27	0,01	0,01	0,03	0,07	5,0	1,63	0,54
CoNiMoS/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	0,0	0,94	0,0	0,0	0,03	0,03	0,21	8,8	1,85	1,8

Таблица 48 – Значения энергий связи S2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, O1s, Co2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> (эВ) образцов CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т и CoNiMoS /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т.

Образец	S2p	Mo3d <sub>5/2</sub> (%)	O1s	Co2p <sub>3/2</sub>	Ni2p <sub>3/2</sub>
CoMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	161,6	228,6 (45)	531,5	778,8	–
	168,8	232,0 (55)		782,3	
CoMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	162,3	229,1 (57)	531,5	781,5	856,1
	168,8	232,4 (43)			
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	161,5	228,6 (47)	531,4	778,4	853,1
	168,9	232,0 (53)		781,9	856,6
CoNiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 120 ч	162,0	228,9 (84)	531,4	–	856,2
	168,6	232,6 (16)			

## Приложение 28 (продолжение)

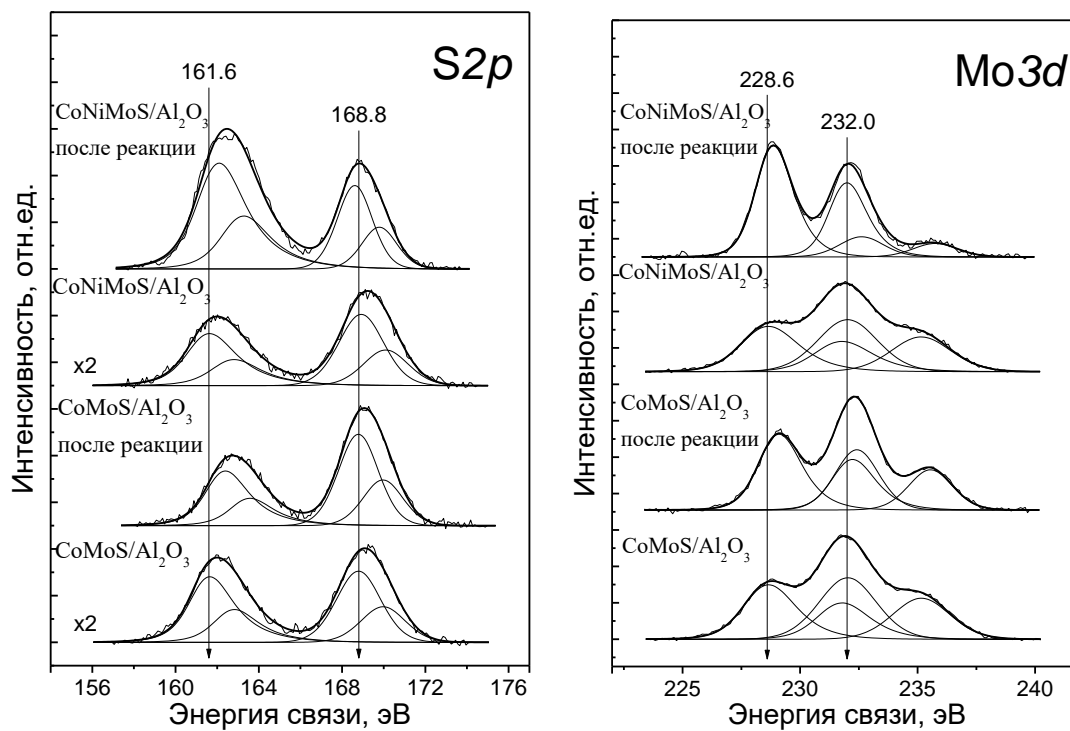


Рисунок 114 – Спектры  $S2p$  и  $Mo3d$  исследованных образцов  $\text{CoMoNiS}$  катализаторов на основе оксида алюминия (нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $\text{Al}2p$ )



## Приложение 29

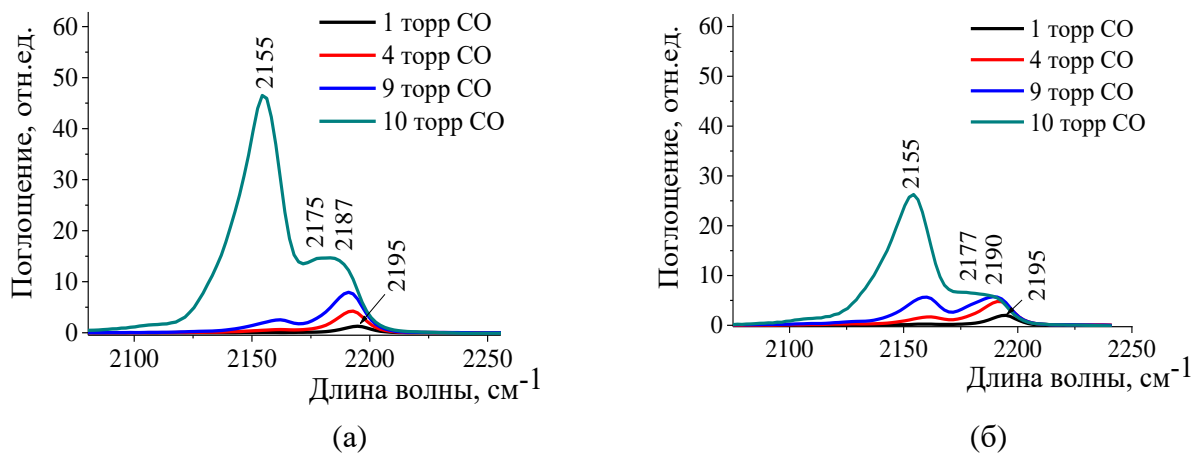
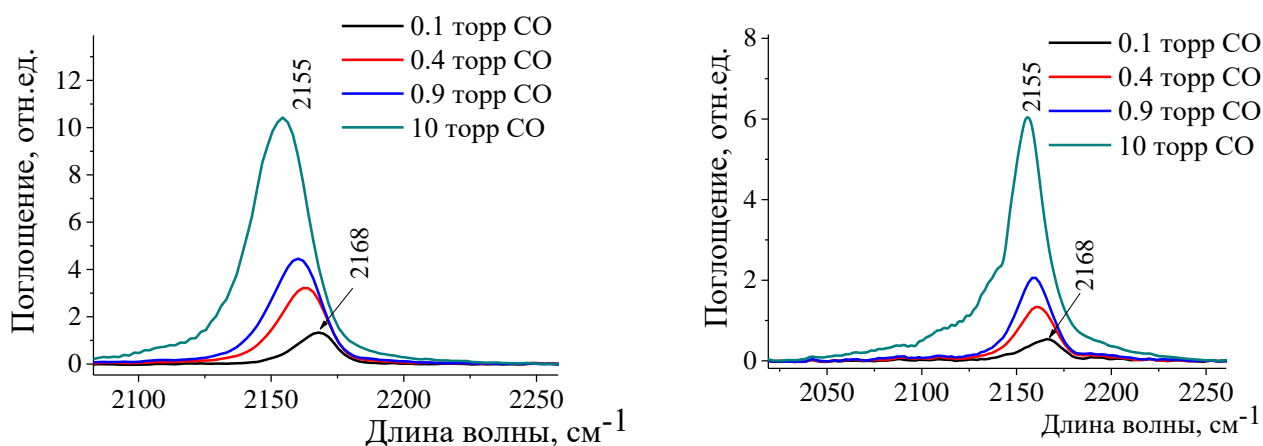


Рисунок 115 – Дифференциальные ИК-Фурье спектры с СО зондом при различных давлениях СО для мезопористого и иерархического оксида алюминия.

### Приложение 30



(а)

(б)

Рисунок 116 – Дифференциальные ИК-Фурье спектры с СО зондом при различных давлениях СО для носителей Сепиолит 1%Р (а) и Сепиолит 10%Р (б).

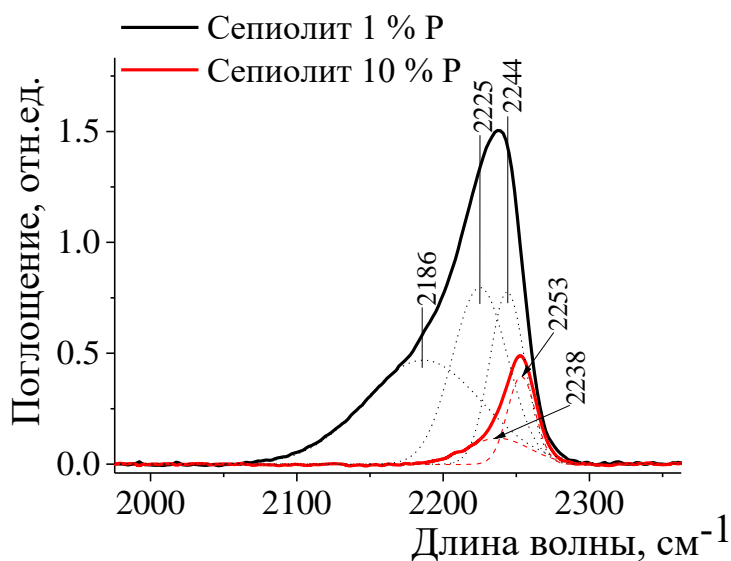


Рисунок 117 – Дифференциальные ИК-Фурье спектры с CDCl<sub>3</sub> зондом для носителей Сепиолит 1%Р (а) и Сепиолит 10%Р (б).

## Приложение 31

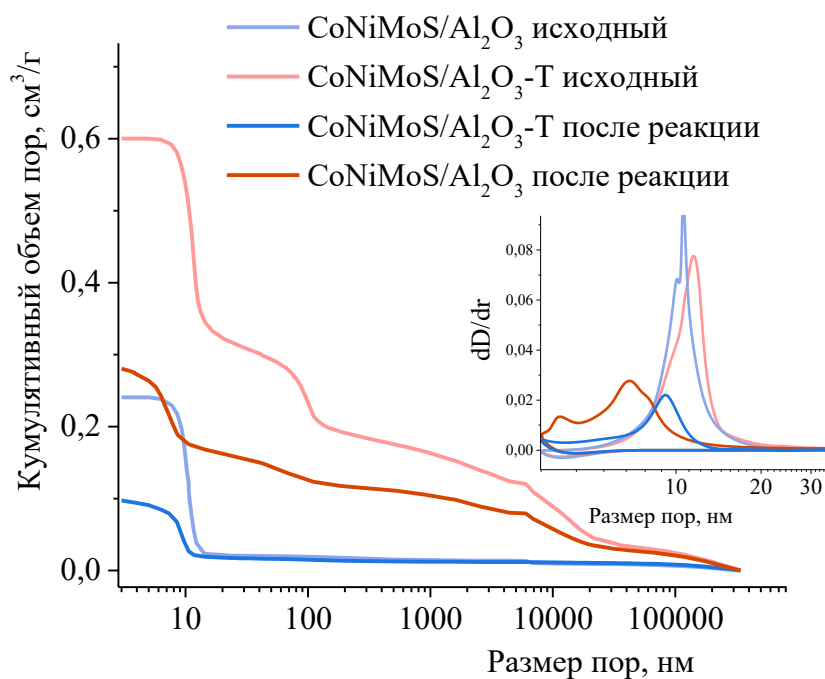


Рисунок 118 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для гранул CoNiMoS катализаторов на основе оксида алюминия

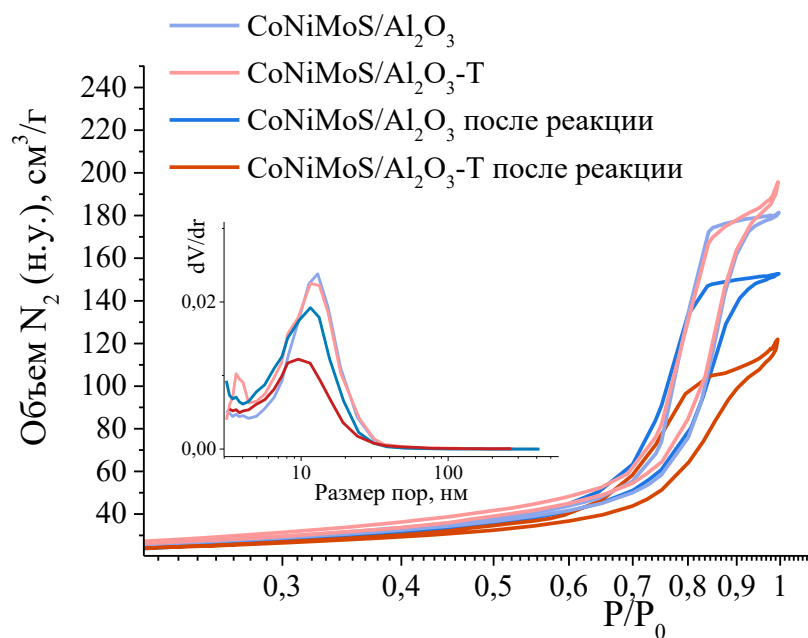


Рисунок 119 –Изотермы низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> и распределение пор по размерам для гранул CoNiMoS катализаторов на основе оксида алюминия

## Приложение 32

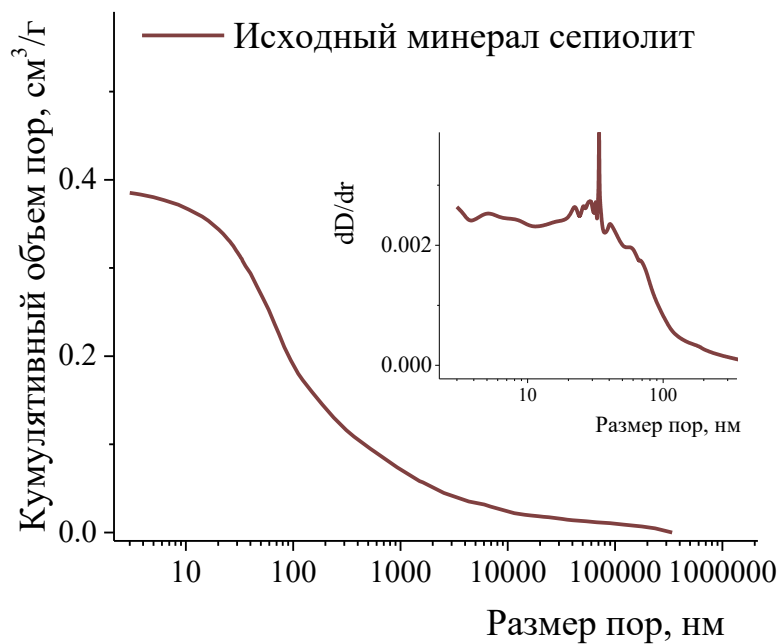


Рисунок 120 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для гранул исходного образца сепиолита

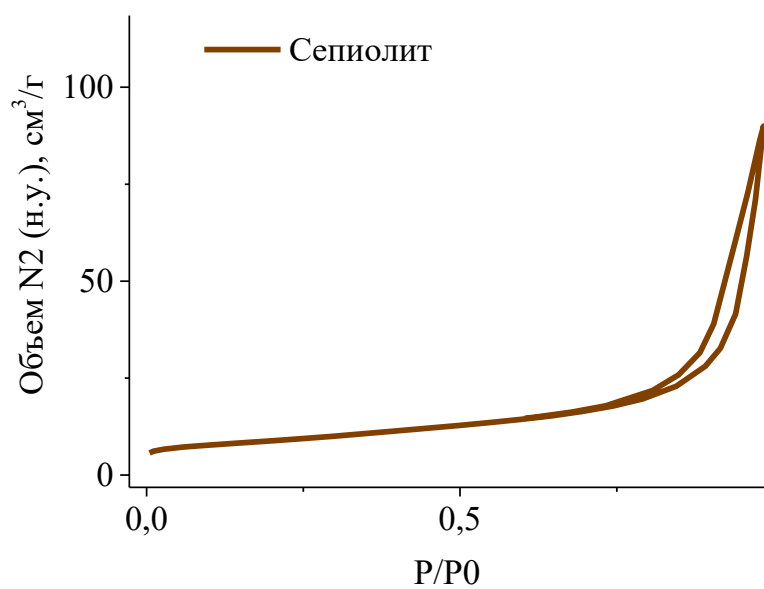


Рисунок 121 – Изотерма низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> для гранул исходного образца сепиолита

## Приложение 33

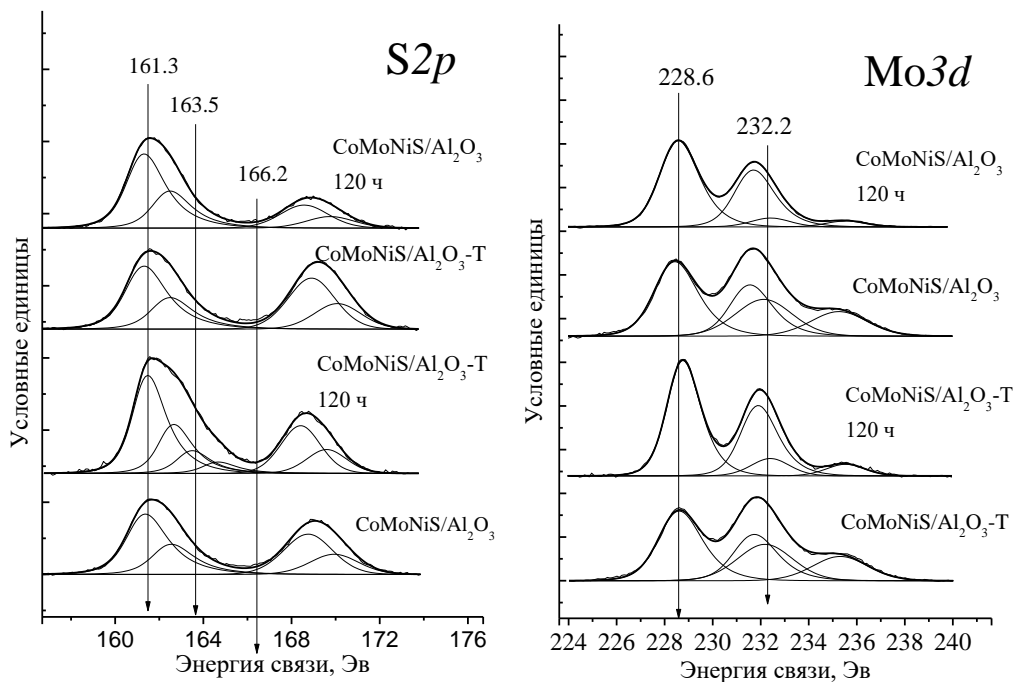


Рисунок 122 – Спектры  $S2p$  и  $Mo3d$  образцов иерархических и мезопористых  $CoNiMoS$  катализаторов на основе оксида алюминия до и после гидропереработки (спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $Al2p$ )

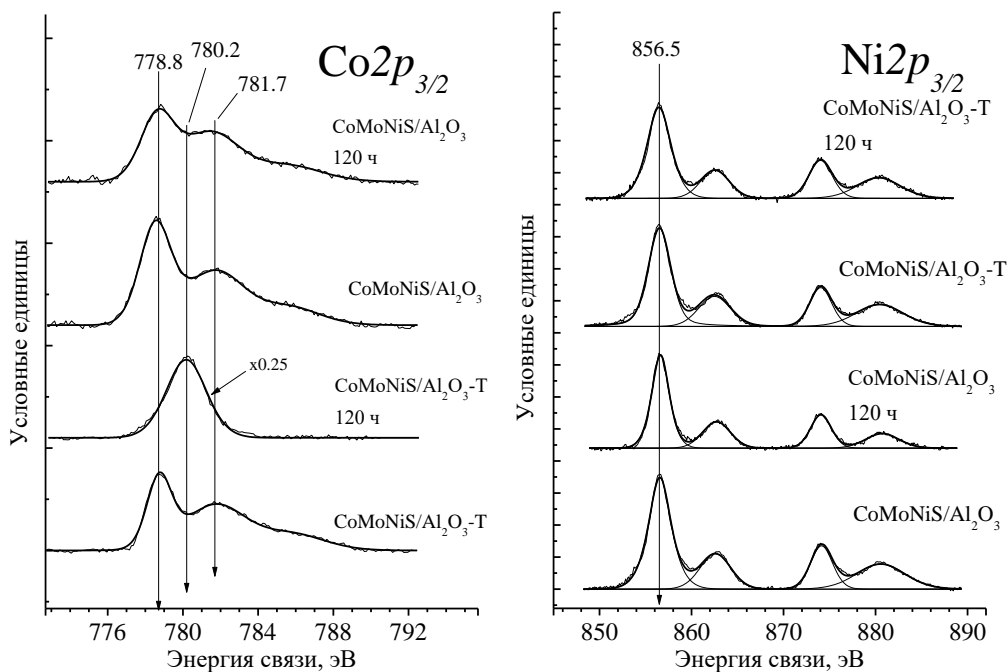


Рисунок 123 – Спектры  $Co2p_{3/2}$  и  $Ni2p_{3/2}$  образцов иерархических и мезопористых  $CoNiMoS$  катализаторов на основе оксида алюминия до и после гидропереработки (спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $Al2p$ )

### Приложение 33 (продолжение)

Таблица 49 – Значения энергий связи  $S2p$ ,  $Mo3d_{5/2}$ ,  $Co2p_{3/2}$  и  $Ni2p_{3/2}$  (эВ) для образцов  $CoMoNiS/Al_2O_3$  и  $CoNiMoS /Al_2O_3-T$  до и после гидропереработки

Образец	$Mo3d_{5/2}$ (%)	$Co2p_{3/2}$	$Ni2p_{3/2}$	$S2p$
$CoMoNiS/Al_2O_3-T$	228,6 (61)	778,5	856,5	161,2
	232,1 (39)	781,6		168,9
$CoMoNiS/Al_2O_3-T$ 120 ч	228,7 (86)	780,2	856,6	161,6
	232,4 (14)			168,4
$CoMoNiS/Al_2O_3$	228,4 (62)	778,7	856,6	161,3
	232,2 (38)	781,7		168,8
$CoMoNiS/Al_2O_3$ 120 ч	228,6 (91)	778,6	856,5	161,2
	232,4 (9)	781,7		168,6

Таблица 50 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов  $CoMoNi/Al_2O_3$  и  $CoNiMo /Al_2O_3-T$  до сульфидирования

Sample	$[Mo]/[Al]$	$[Co]/[Al]$	$[Ni]/[Al]$	$[C]/[Al]$
$CoMoNi/Al_2O_3-T$	0,07	0,03	0,03	0,44
$CoMoNi/Al_2O_3$	0,07	0,03	0,03	0,35

Таблица 51 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое предварительно сульфидированных образцов  $CoMoNiS/Al_2O_3$  и  $CoNiMoS /Al_2O_3-T$  до и после гидропереработки тяжелой нефти Татарстана

Содержание, вес. %	$[Mo]/[Al]$	$[Co]/[Al]$	$[Ni]/[Al]$	$[S]/[Al]$	$[C]/[Al]$
$CoMoNiS/Al_2O_3-T$	0,06	0,02	0,02	0,17	0,35
$CoMoNiS/Al_2O_3-T$ 120 ч	0,05	0,02	0,02	0,24	2,1
$CoMoNiS/Al_2O_3$	0,06	0,02	0,02	0,19	0,38
$CoMoNiS/Al_2O_3$ 120 ч	0,04	0,02	0,02	0,16	1,0

### Приложение 34

Таблица 52 – Значения энергий связи S2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, Co2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> (эВ) для образцов CoMoNiS/Сеп1%P и CoNiMoS/Сеп10%P до и после гидропереработки

Образец	S2p	Mo3d <sub>5/2</sub> (%)	Co2p <sub>3/2</sub>	Ni2p <sub>3/2</sub>
CoMoNiS/Сеп1%P	160,9	227,5 (12)	777,8 (34)	852,6
	166,6	230,6 (72)	780,1 (60)	855,6
	168,5	231,7 (16)		
CoMoNiS/Сеп1%P 120 ч	161,3	228,5 (23)	778,2 (53)	852,9
	166,6	232,4 (77)	780,1 (42)	855,6
	168,7			
CoMoNiS/Сеп10%P	160,7	227,8 (7)		852,4
	166,3	229,6 (50)	777,7	855,3
	168,2	231,8 (43)		
CoMoNiS/Сеп10%P 120 ч	170,0	227,9 (7)		
	162,7	230,0 (66)	781,2	853,1
	166,4	231,7 (27)		856,0
	168,9			

\* Измерение было проведено 19/05/2015

Таблица 53 – Значения энергий связи S2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, Co2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> (эВ) для образца CoNiMoS/Сеп10%P до и после гидропереработки

sample	S2p	Mo3d <sub>5/2</sub> (%)	Co2p <sub>3/2</sub>	Ni2p <sub>3/2</sub>
CoMoNiS/ Сеп10%P	160,63	227,82 (50)		852,58
	166,18	229,64 (13)	777,98	855,44
	168,16	231,83 (37)		
CoMoNiS/ Сеп10%P 120 ч	161,01	228,34 (87)		853,36
	166,65	231,99 (13)	778,20	855,90
	168,52			

\* Измерение было проведено 12/02/2014

### Приложение 34 (продолжение)

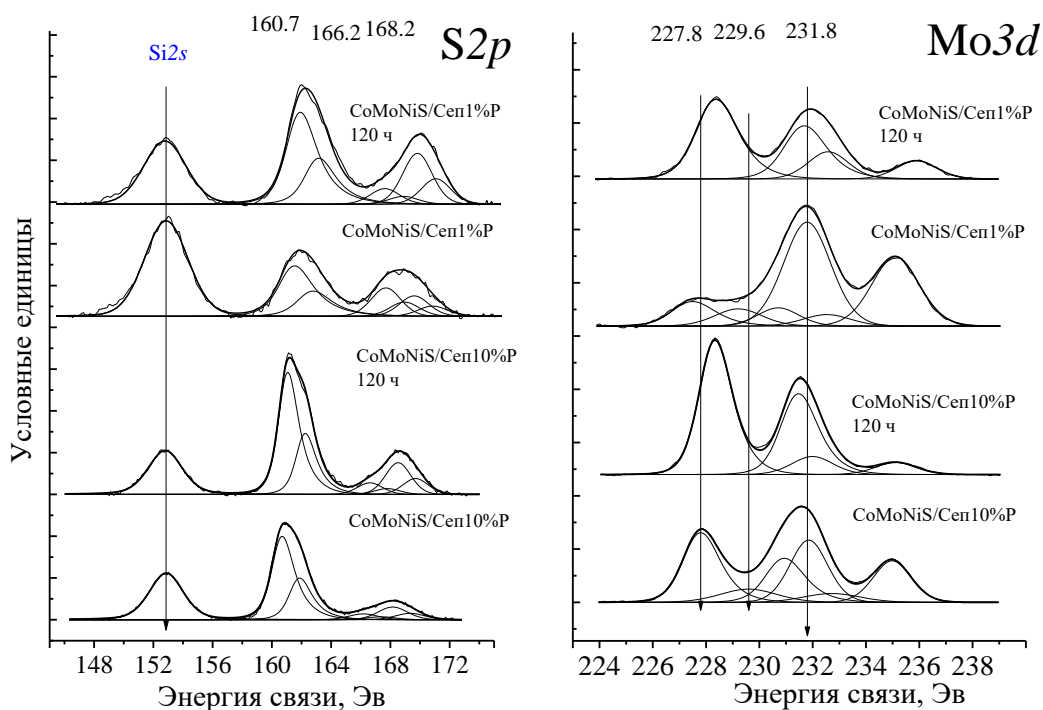


Рисунок 124 – Спектры  $S2p$  и  $Mo3d$  образцов иерархических и мезопористых  $CoNiMoS$  катализаторов на основе сепиолита до и после гидропереработки (спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $Al2p$ )

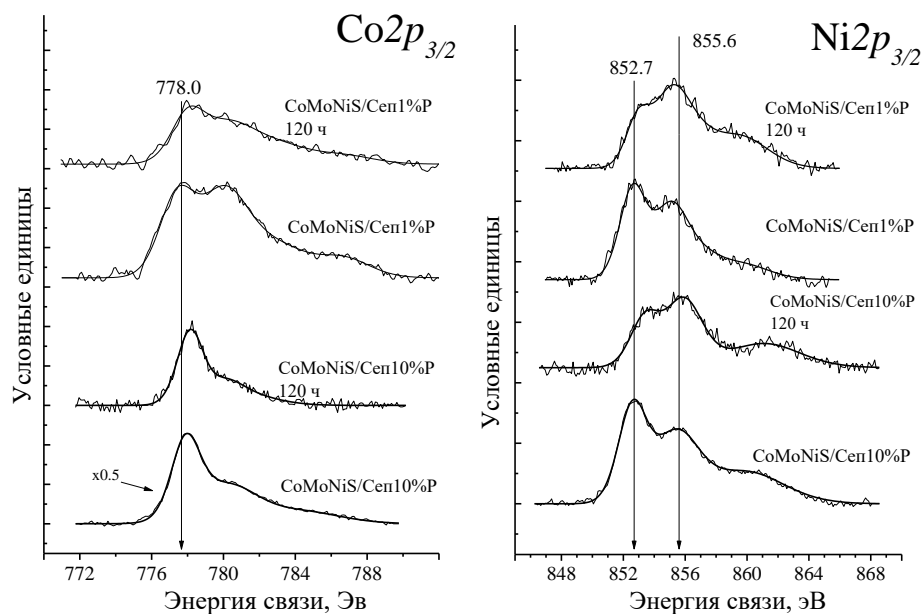


Рисунок 125 – Спектры  $Co2p_{3/2}$  и  $Ni2p_{3/2}$  образцов иерархических и мезопористых  $CoNiMoS$  катализаторов на основе сепиолита до и после гидропереработки (спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $Al2p$ )



### Приложение 34 (продолжение)

Таблица 54 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое для исходных несulfидированных CoMoNiO/Сеп1%P и CoNiMoO/Сеп10%P катализаторов

Образец	[Mo]/[Si]	[Co]/[Si]	[Ni]/[Si]	[Co]/[Mo]	[Ni]/[Mo]	[Co]/[Ni]	[P]/[Si]	[Mg]/[Si]
Сепиолит	–	–	–	–	–	–	0,41	4,04
CoMoNi/Сеп1%P	0,40	0,12	0,08	0,30	0,20	1,49	0,11	3,29
CoMoNi/Сеп10%P	0,78	0,31	0,26	0,39	0,34	1,16	0,50	2,27
Стехиометрическое соотношение	–	–	–	0,25	0,25	1,00	–	4,00

Таблица 55 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое для CoMoNiS/Сеп1%P и CoNiMoS/Сеп10%P до и после гидропереработки

Образец	[Mo]/[Si]	[Co]/[Si]	[Ni]/[Si]	[S]/[Si]	[C]/[Si]	[P]/[Si]	[Mg]/[Si]
CoMoNiS/Сеп1%P	0,28	0,09	0,06	0,53	4,87	0,11	3,29
CoMoNiS/Сеп1%P 120 ч	0,19	0,04	0,06	0,81	11,2	0,09	1,42
CoMoNiS/Сеп10%P	0,42	0,12	0,11	0,89	3,1	0,41	0,79
CoMoNiS/Сеп10%P 120 ч	0,65	0,10	0,15	2,79	14,9	0,42	0,67

## Приложение 35

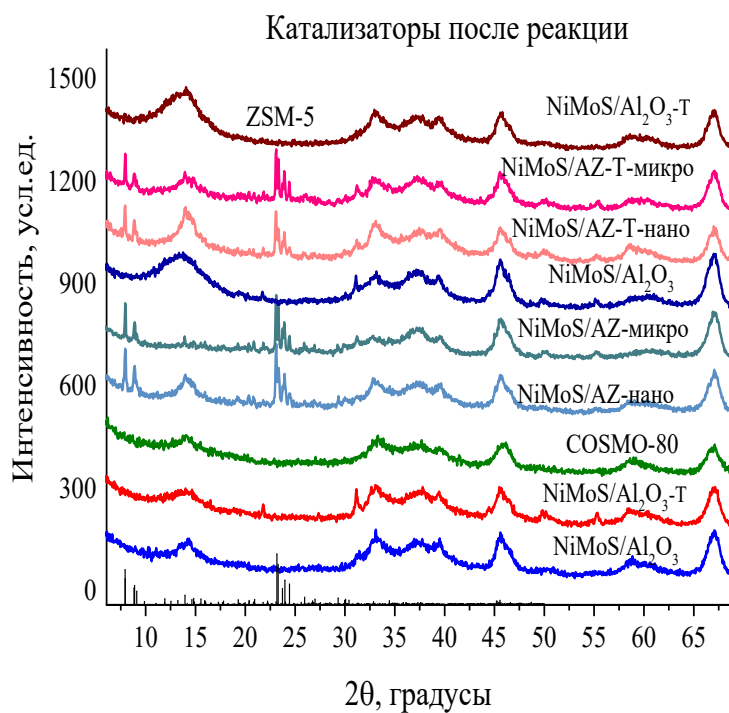
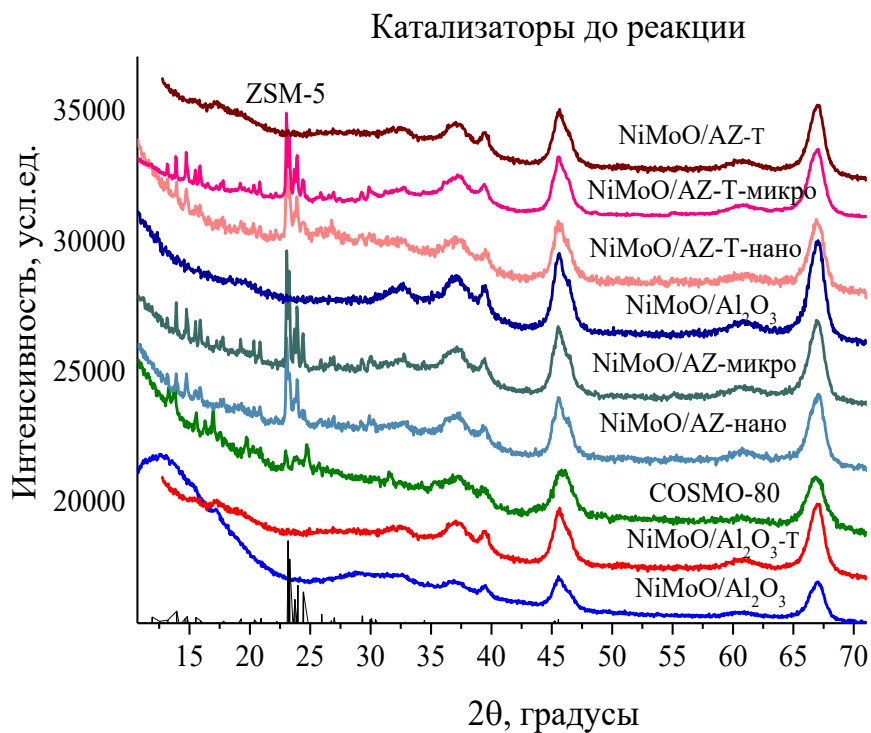


Рисунок 126 – Рентгенограммы катализаторов до и после трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти Татарстана (подъем на 10-25° для NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до реакции относится к сигналу кюветы из-за небольшого количества образца)

## Приложение 35 (продолжение)

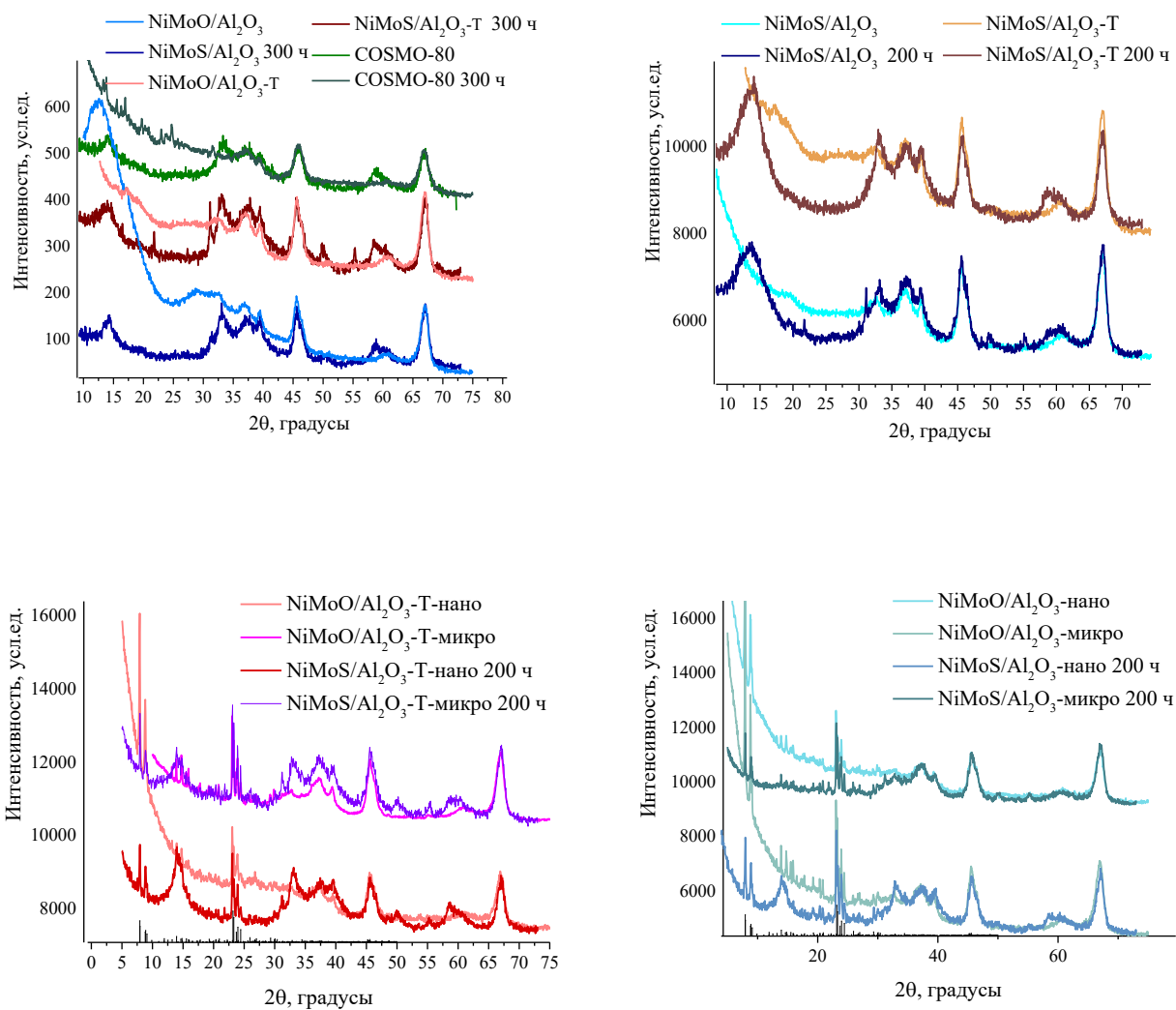


Рисунок 127 – Рентгенограммы катализаторов до и после трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти Татарстана (сравнение)

## Приложение 36

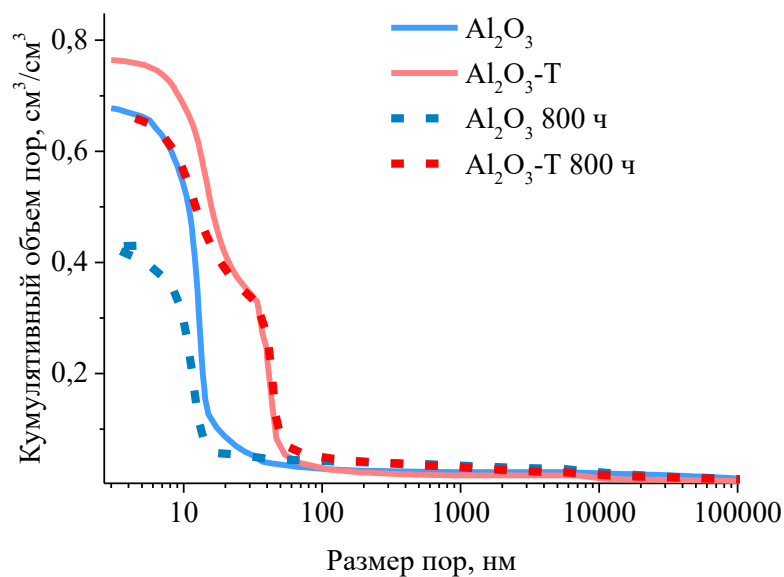


Рисунок 128 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для мезопористого и иерархического катализаторов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после I стадии гидропереработки

Таблица 56 – Текстульные характеристики катализаторов I стадии трехстадийной гидропереработки тяжелой нефти Татарстана, нормированные на массу катализатора

Образец	S <sub>N2</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>N2</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>Hg</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Hg</sub> , см <sup>3</sup> /г
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121	0,55	179	0,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800 ч	65	0,19	69	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	100	0,37	174	0,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 800 ч	116	0,55	117	0,52

## Приложение 37

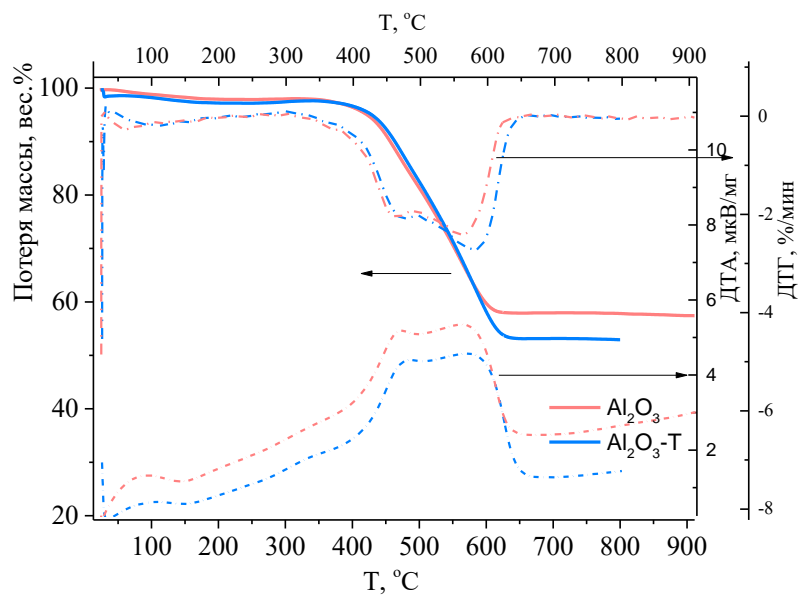


Рисунок 129 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа мезопористого и иерархического катализатора I стадии гидропереработки тяжелой нефти

## Приложение 38

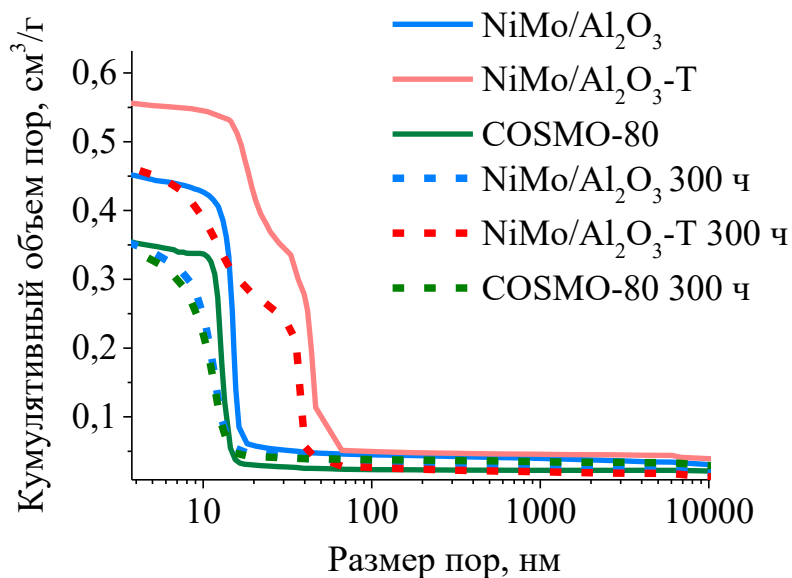


Рисунок 130 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для катализаторов NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T до и после II стадии гидропереработки, нормированное на объем катализатора

Таблица 57 – Текстульные характеристики для катализаторов II стадии гидропереработки, нормированные на массу катализатора

Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho_{ист}$ , г/см <sup>3</sup>
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	0,34	69	0,25	3,34
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 300 ч	63	0,21	72	0,19	3,04
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T	102	0,28	52	0,37	3,34
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T 300 ч	52	0,16	70	0,3	2,99
COSMO-80	167	0,35	55	0,17	3,18
COSMO-80 300 ч	59	0,2	70	0,18	2,88

## Приложение 39

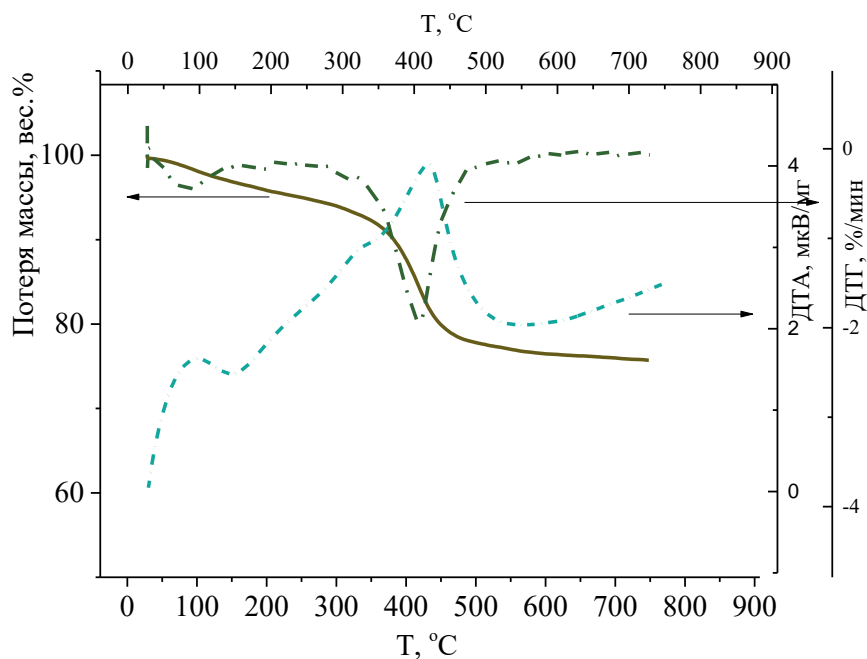


Рисунок 131 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа мезопористого катализатора NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II стадии гидропереработки тяжелой нефти

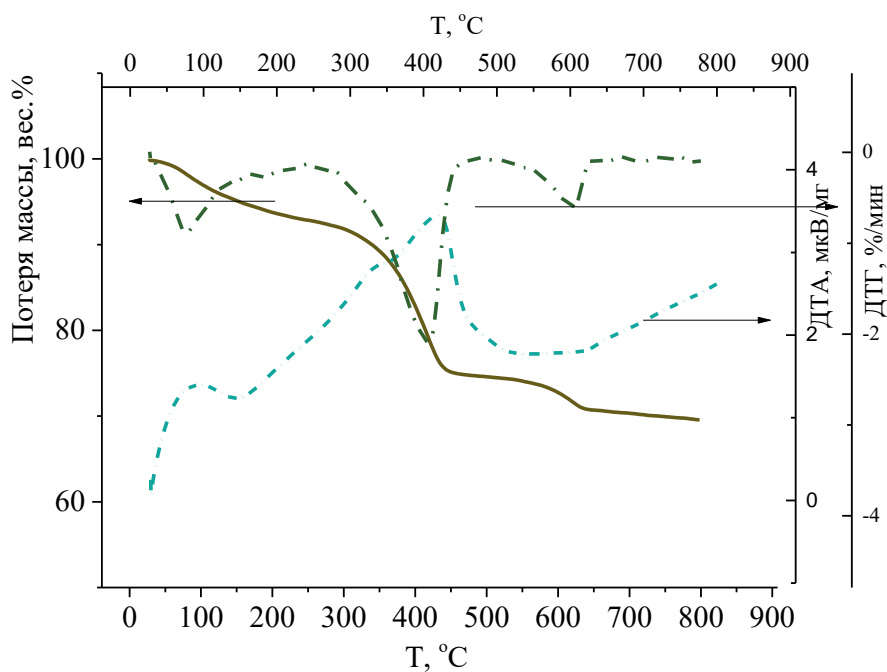


Рисунок 132 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа иерархического катализатора NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II стадии гидропереработки тяжелой нефти

### Приложение 39 (продолжение)

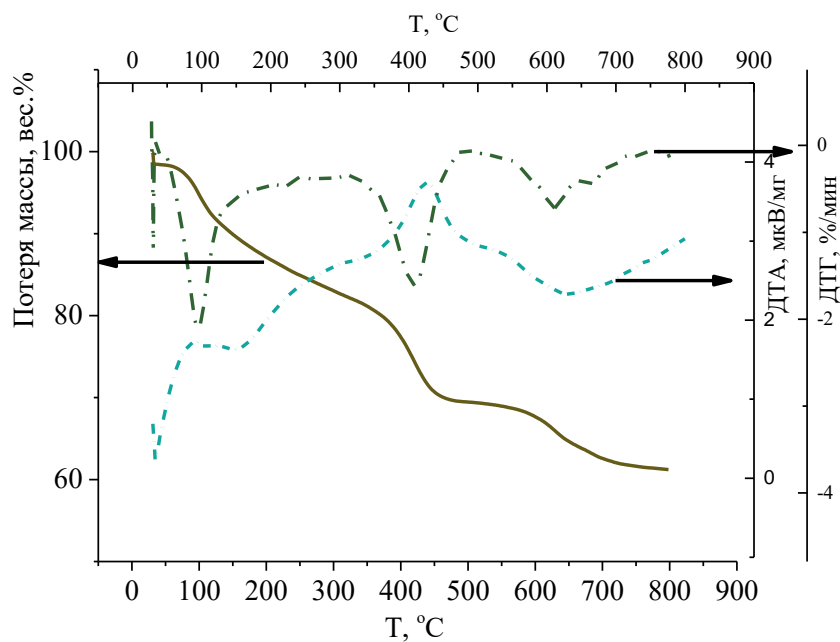


Рисунок 133 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа коммерческого катализатора COSMO-80 II стадии гидропереработки тяжелой нефти

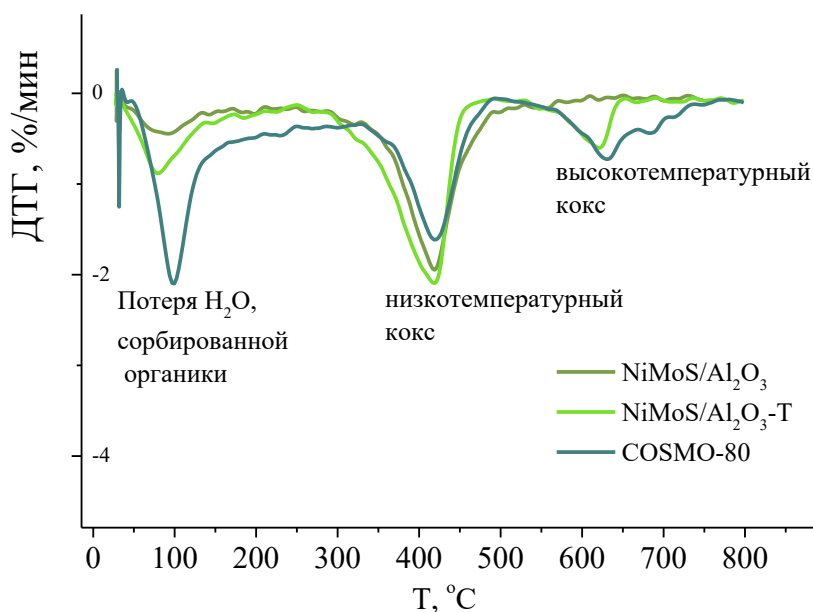


Рисунок 134 – Сравнение данных дифференциального термического анализа катализаторов II стадии гидропереработки тяжелой нефти



## Приложение 40

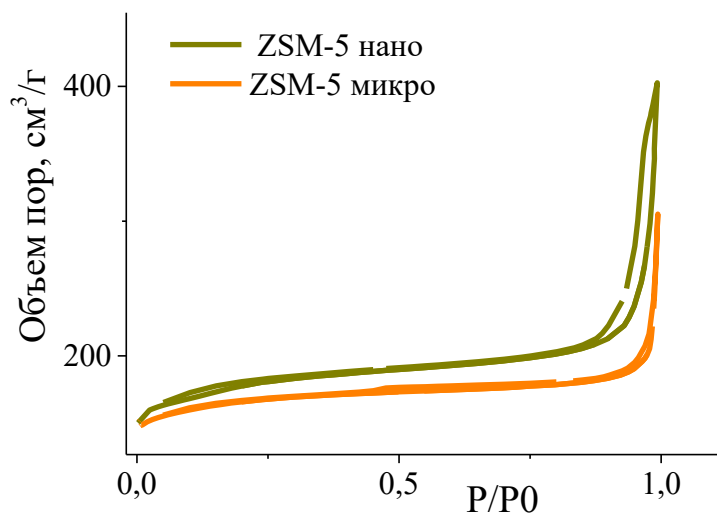


Рисунок 135 – Изотермы адсорбции  $\text{N}_2$  при 77 К для образцов нанокристаллического и микрокристаллического цеолитов ZSM-5, используемых в приготовлении носителей для катализаторов III третьей стадии гидропереработки тяжелой нефти

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

## Приложение 41

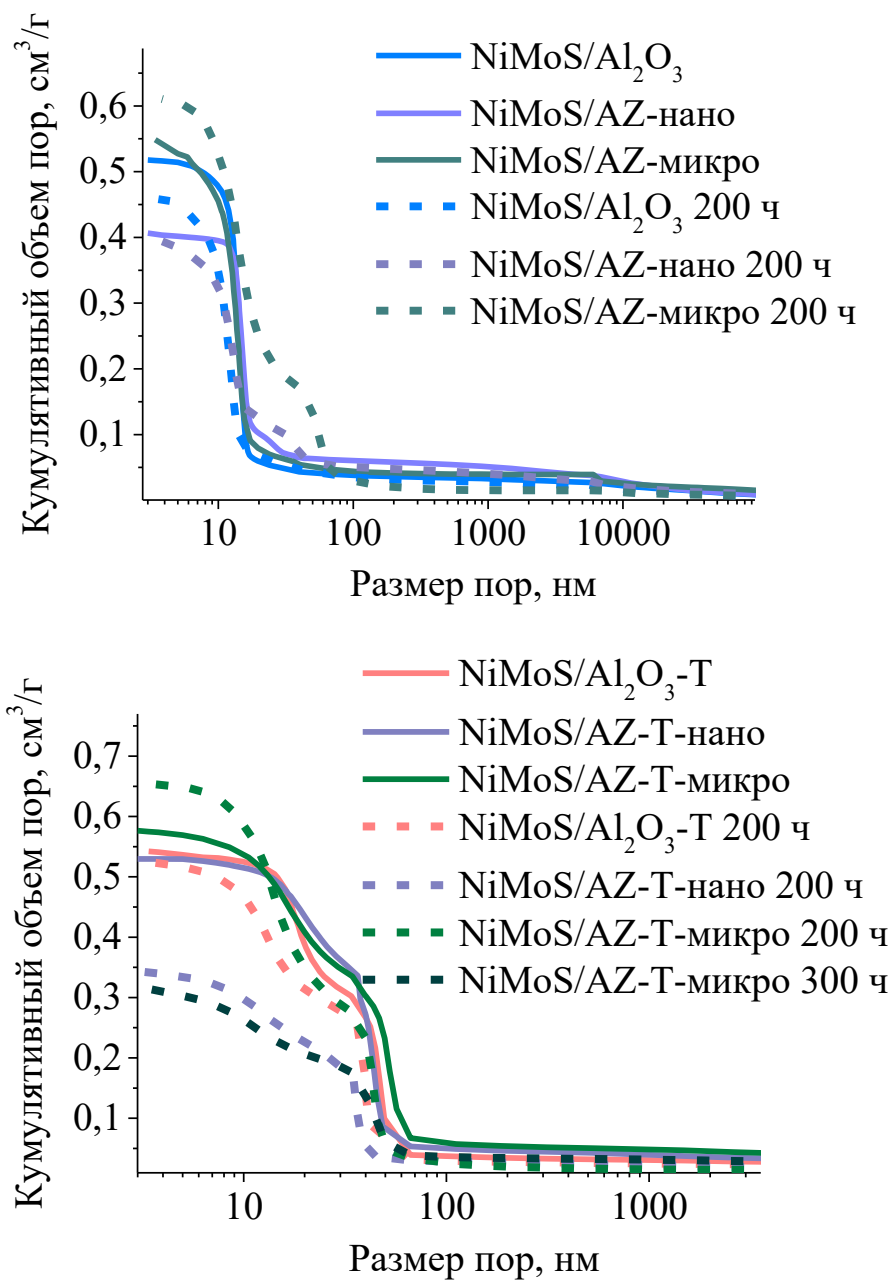


Рисунок 136 – Интегральное распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии для мезопористой и иерархической серии катализаторов до и после III стадии гидропереработки

## Приложение 41 (продолжение)

Таблица 58 – Текстуальные характеристики для катализаторов III стадии гидропереработки, нормированные на массу катализатора

Образец	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{N_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{Hg}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{Hg}$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho_{ист}$ , г/см <sup>3</sup>
Мезопористая серия					
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122	0,44	90	0,32	3,37
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 200 ч	90	0,37	107	0,3	3,05
NiMoS/AZ-нано	199	0,38	50	0,22	3,21
NiMoS/AZ-нано 200 ч	84	0,27	70	0,24	2,85
NiMoS/AZ-микро	155	0,4	126	0,38	3,33
NiMoS/AZ-микро 200 ч	103	0,3	137	0,56	2,84
Иерархическая серия					
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т	43	0,22	58	0,36	3,36
NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Т 200 ч	68	0,23	77	0,37	2,98
NiMoS/ AZ-Т-нано	64	0,11	49	0,37	3,15
NiMoS/AZ -Т-нано 200 ч	71	0,19	73	0,34	2,81
NiMoS/AZ-Т-микро	116	0,29	68	0,42	3,23
NiMoS/AZ-Т-микро 200 ч	72	0,16	164	0,76	2,49

## Приложение 42

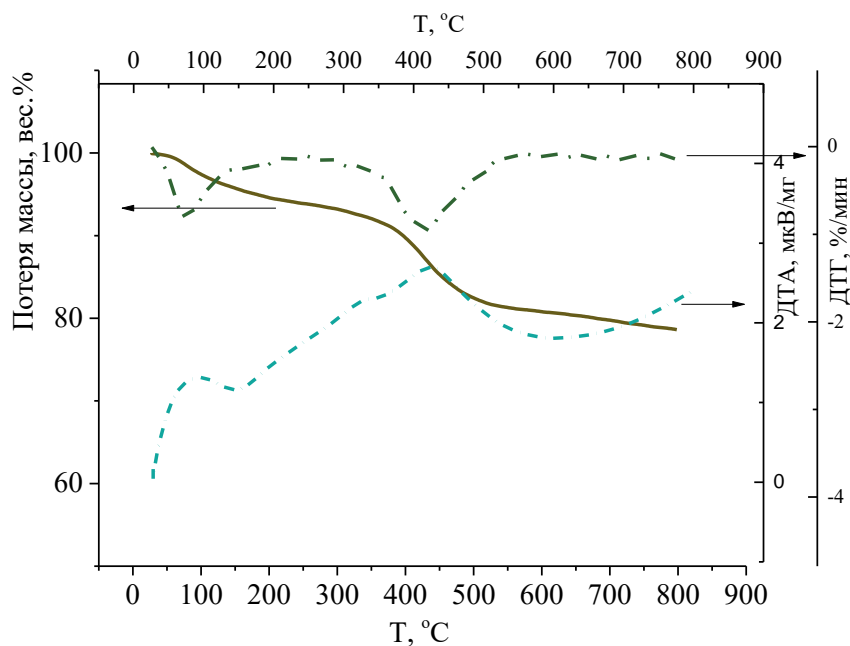


Рисунок 137 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа мезопористого катализатора NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> III стадии гидропереработки тяжелой нефти

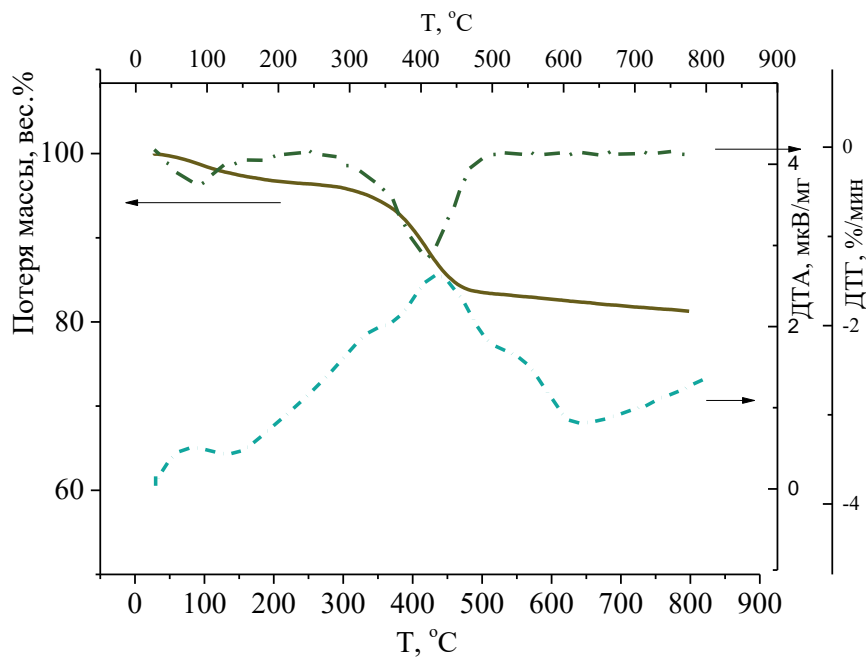


Рисунок 138 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа мезопористого катализатора NiMoS/AZ-нано III стадии гидропереработки тяжелой нефти

## Приложение 42 (продолжение)

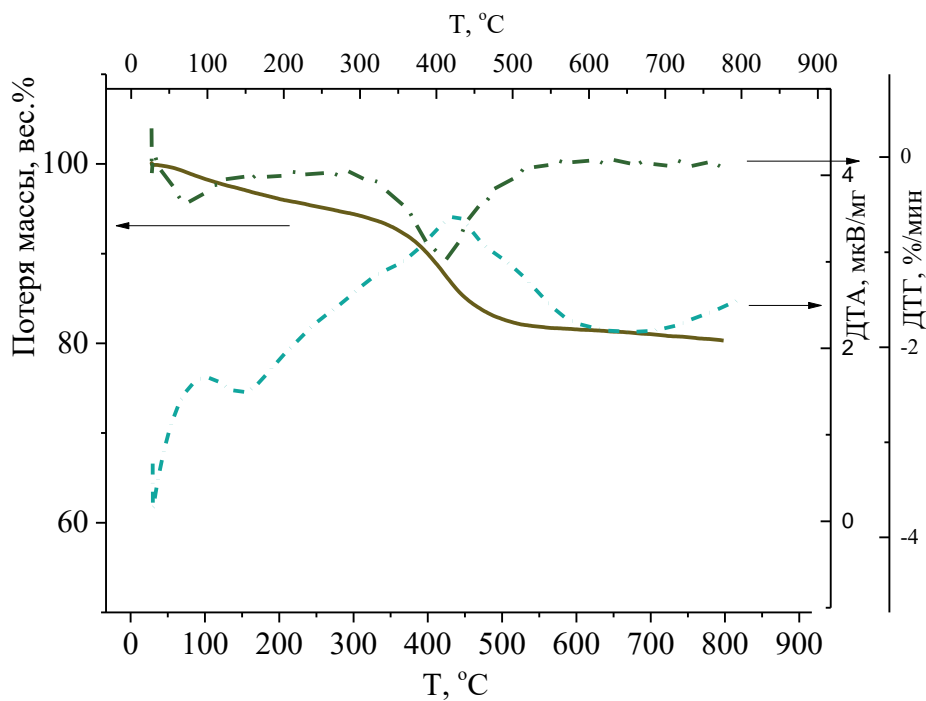


Рисунок 139 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа мезопористого катализатора NiMoS/AZ-микро III стадии гидропереработки тяжелой нефти

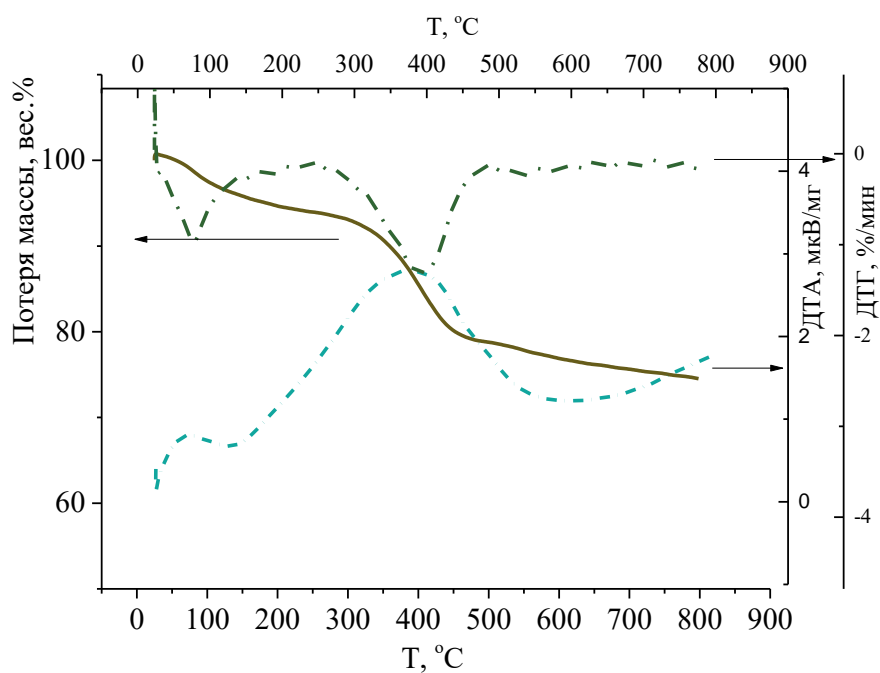


Рисунок 140 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа иерархического катализатора NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Т III стадии гидропереработки тяжелой нефти

## Приложение 42 (продолжение)

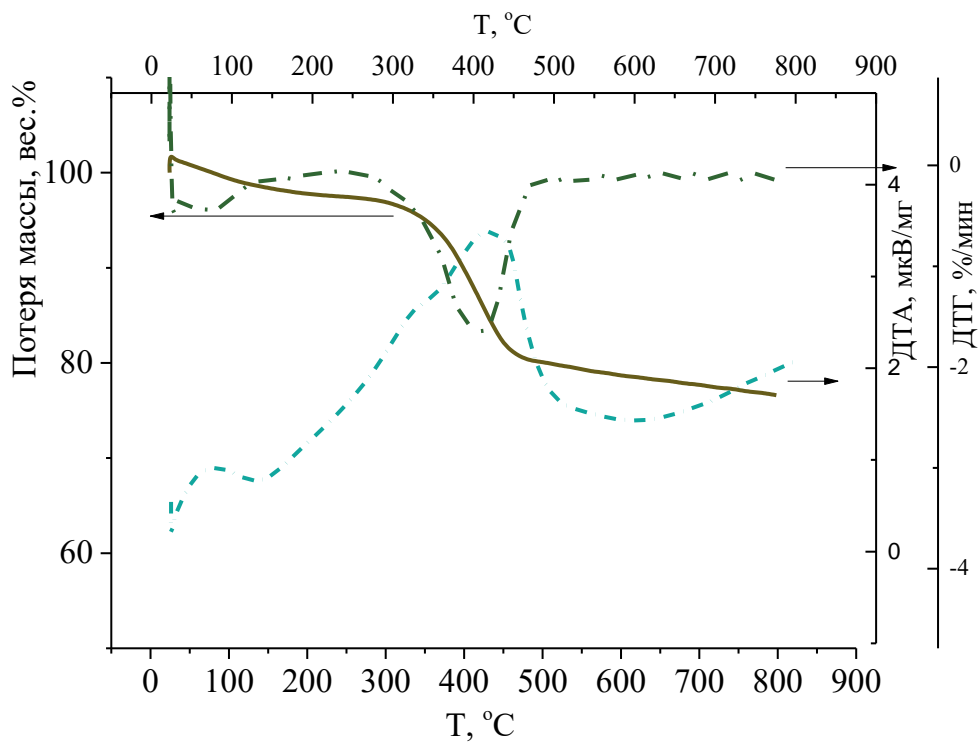


Рисунок 141 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа иерархического катализатора NiMoS/AZ-нано-Т III стадии гидропереработки тяжелой нефти

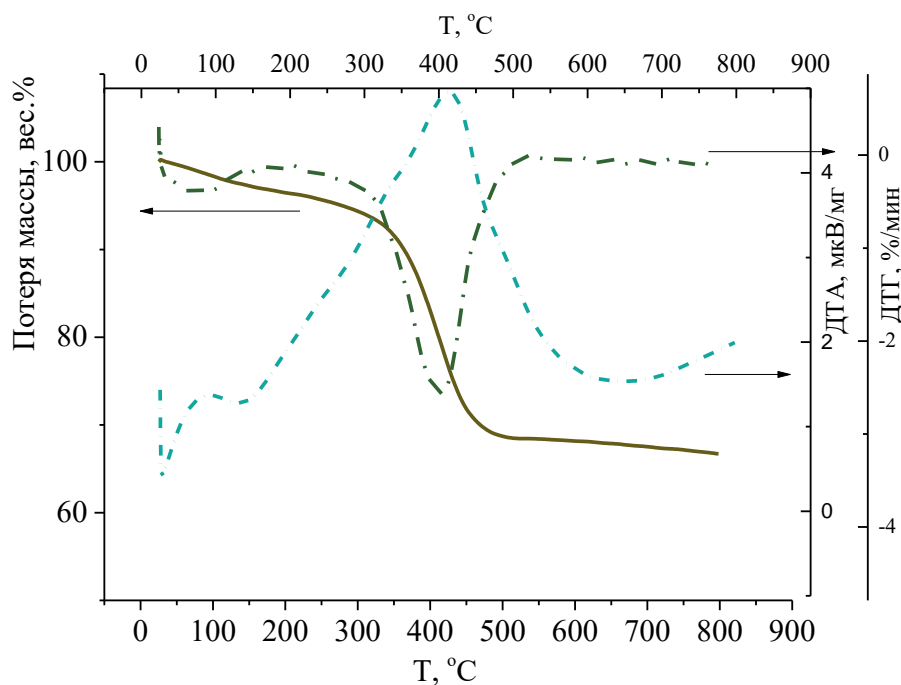


Рисунок 142 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа иерархического катализатора NiMoS/AZ-микро-Т III стадии гидропереработки тяжелой нефти