

УДК 665.658.26:665.666.42:544.478.42

ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА NiW/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

© 2017 г. П. П. Минаев¹, М. С. Никульшина¹, Л. А. Гуляева², О. Л. Овсиенко²,
В. А. Хавкин², О. И. Шмелькова², П. А. Никульшин^{1, 2, *}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия

*E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Поступила в редакцию 30.10.2017 г.

Приготовлены NiW/Al₂O₃-катализаторы на основе PW₁₂ГПК (PW₁₂ГПК), (NH₄)₆H₂[W₁₂O₄₀] (МТА), гидроксокарбоната или нитрата никеля, с использованием в качестве хелатонов лимонной (ЛК) или этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Полученные образцы исследовали методами адсорбции N₂, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Катализатор, полученный с использованием PW и ЛК, характеризовался наибольшей дисперсностью частиц активной фазы, в то время как использование ЭДТА обеспечило максимальную долю NiWS. Гидрообессеривающая (ГДС) активность катализаторов в гидроочистке (ГО) вакуумного газойля (ВГ) снижалась в следующей последовательности: Ni-ЛКPW/Al₂O₃ > Ni-ЛKW/Al₂O₃ > Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ > Ni-W/Al₂O₃, что в целом коррелирует с дисперсностью частиц активной фазы и содержанием промотированных активных центров.

Ключевые слова: гидроочистка, вакуумный газойль, NiW/Al₂O₃, NiWS, лимонная кислота, ЭДТА, NiWSN.

DOI: 10.7868/S0028242117060284

Ухудшение качества сырья, перерабатываемого на установках ГО ВГ, вследствие необходимости переработки тяжелых сернистых нефтей, приводит к серьезному ужесточению технологического режима установок. Глубокая ГО высокосернистого сырья возможна за счет использования современных катализаторов, обладающих высокой активностью в целевых реакциях ГДС, гидрирования (ГИД), гидродеазотирования (ГДА) и стабильностью.

Традиционно в качестве катализаторов ГО применяются композиции на основе сульфидов Mo(W)Co(Ni), нанесенных на γ-Al₂O₃. При прочих равных условиях, активность катализатора ГО определяется свойствами частиц активной фазы: их геометрическими характеристиками, составом, а также силой взаимодействия с носителем. Надежно установлено, что активным компонентом катализаторов ГО являются кристаллиты Mo(W)S₂, связанные сульфидными мостиками с атомами промотора Co(Ni) [1–3]. Увеличение содержания частиц активной фазы возможно за счет применения новых прекурсоров, модифицирующих добавок, альтернативных традиционному γ-Al₂O₃ носителей, а также новых методов синтеза [4, 5]. Использование хелатирующих агентов

(хелатонов) при синтезе катализаторов ГО способствует ослаблению взаимодействия металл–носитель, что приводит к увеличению степени сульфидирования металлов. Как результат, возрастает содержание частиц активной фазы и активность катализатора [4–9]. Кроме того, такой прием позволяет увеличить степень декорирования кристаллитов Mo(W)S₂ атомами промоторов, минимизируя количество низко активных сульфидов Ni(Co)S_x. Данный эффект достигается использованием хелатных агентов, обеспечивающих образование прочных комплексов и благоприятное сульфидирование нанесенных оксидных предшественников [10, 11]. Следует отметить, что для катализаторов на основе WO₃, имеющего значительно большую температуру сульфидирования в сравнении с MoO₃ [12, 13], использование хелатонов не всегда позволяет обеспечить синхронное сульфидирование прекурсоров, а механизм их действия противоречив [14–20].

Данная работа направлена на установление влияния прекурсоров активной фазы NiW/Al₂O₃-катализаторов и сравнения хелатонов (ЛК и ЭДТА) на состав, характеристики наноразмерных NiWS частиц и каталитическую активность в ГО ВГ.

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики NiW/Al₂O₃-катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %		$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}}$	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор уд.}}$, см ³ /г	Средний радиус пор, Å
	W	Ni				
Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	24.6	3.9	0.33	156	0.24	42/19*
Ni-W/Al ₂ O ₃	24.5	3.8	0.33	150	0.26	41
Ni-ЛК-W/Al ₂ O ₃	24.5	4.1	0.33	162	0.25	42/19*
Ni-ЭДТА-W/Al ₂ O ₃	24.3	4.0	0.33	157	0.25	42/19*

* Бимодальное распределение пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали PW₁₂ГПК H₃[PW₁₂O₄₀] (х. ч.), МТА (NH₄)₆H₂[W₁₂O₄₀] · nH₂O (х. ч.), NiCO₃ · mNi(OH)₂ · nH₂O (х. ч.), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (х. ч.), ЛК C₆H₈O₇ · H₂O (х. ч.) и ЭДТА C₁₀H₁₆N₂O₈ в качестве органических хелатонов. Катализаторы готовили методом пропитки Al₂O₃ по влагоемкости совместным водным раствором предшественников активных компонентов (с мольным отношением W/Ni = 2 и Ni/хелатон = 1/1.5) с последующей сушкой. Катализатор Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ готовили путем пропитки водным раствором, полученным путем последовательного растворения PW₁₂ГПК, ЛК и NiCO₃ · mNi(OH)₂ · nH₂O [18]. Катализаторы Ni-ЛК-W/Al₂O₃ и Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ готовили аналогичным образом, только в качестве предшественников использовали МТА, ЛК или ЭДТА соответственно. Образец сравнения Ni-W/Al₂O₃ был приготовлен традиционным способом путем пропитки водным раствором МТА и Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, не содержащим какой-либо хелатирующий реагент [18].

Текстурные характеристики катализаторов были измерены методом низкотемпературной адсорбции N₂ на Quantachrome Autosorb-1. Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре Axis Ultra DLD. Порядок проведения анализа, а также методика деконволюции записанных РФЭС-спектров Ni2p и W4f подробно описаны в ранее опубликованных работах [17, 18]. Анализ сульфидных образцов катализаторов методом ПЭМ ВР проводили на приборе “Теснаи G2 30F”. Среднюю длину кристаллитов NiWS и число слов WS₂ в упаковке определяли, принимая в расчет более 500 частиц, расположенных на 10–15 участках поверхности.

Полученные образцы катализаторов испытывали в ГО ВГ – фракция 343–502°C, в которой содержание серы было равным 1.7 мас. %, ПАУ – 8.2 мас. %, азота – 813 ppm. ГО ВГ проводили при температуре 360°C, давлении 5.0 МПа, ОСПС 1.0 ч⁻¹ и H₂/сырье 800 нл/л в течение 50 ч до достижения стационарной активности. Активность оценивали по конверсии серо-, азотсодержащих соединений и ПАУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и удельная площадь поверхности используемых катализаторов были близкими (табл. 1). Наибольшим объемом пор и наименьшей удельной площадью поверхности обладал образец Ni-W/Al₂O₃. Применение ЛК и ЭДТА привело к формированию небольших мезопор, имеющих радиус 19 Å, вероятно относящихся к коксовым отложениям, образующимся при разложении органического комплексообразователя в процессе сульфидирования катализатора [17].

Обработка ПЭМ ВР изображений позволила определить основные геометрические характеристики частиц активной фазы (табл. 2). Образец Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ характеризовался более высокой дисперсностью частиц активной фазы. Замена PW₁₂ГПК на МТА привела к снижению длины частиц, что обусловлено, по-видимому, присутствием NH₄⁺ в пропиточном растворе, снижающих растворимость и, как следствие, дисперсность полиоксометаллатов на поверхности носителя [23]. Использование хелатирующих реагентов по-разному отразилось на размерных характеристиках частиц активной фазы: дисперсность снижалась в случае ЭДТА, и наоборот, повышалась для образца Ni-ЛК-W/Al₂O₃. Для обоих хелатон-содержащих катализаторов характерно более высокое содержание мультислойных частиц. Такие изменения могут быть вызваны ослаблением взаимодействия между частицами WS₂ и поверхностью Al₂O₃ благодаря углеродным отложениям, образованным в процессе сульфидирования из молекул цитрата или этилендиаминтетраацетата никеля.

Все образцы характеризовались достаточно высокой степенью сульфидирования W, т.к. содержание WS₂ достигало 65–74 отн.%, а S/(Ni + W) было больше 1.7. Катализатор Ni-W/Al₂O₃, полученный без использования хелатона, характеризовался наибольшим содержанием оксидного никеля (37 отн. % Ni²⁺) и наименьшей глубиной сульфидирования обоих металлов. Добавление хелатирующих агентов позволило увеличить количество NiWS с 36 до 49 и 57 отн. % для Ni-ЛК-W/Al₂O₃ и Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ соответствен-

Таблица 2. Размерные характеристики частиц NiWS в NiW/Al₂O₃-катализаторах

Катализатор	Средняя длина частиц активной фазы \bar{L} , нм	Среднее число слоев WS ₂ в кристаллите \bar{N}	Дисперсность частиц активной фазы
Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	5.7	1.9	0.21
Ni-W/Al ₂ O ₃	7.8	2.1	0.16
Ni-ЛК-W/Al ₂ O ₃	7.3	2.6	0.17
Ni-ЭДТА-W/Al ₂ O ₃	8.8	2.5	0.14

Примечание. Поверхностный состав катализаторов оценивали с помощью РФЭС (табл. 3).

Таблица 3. Поверхностный состав и распределение Ni и W частиц в сульфидированных NiW/Al₂O₃-катализаторах по данным РФЭС

Катализатор	(Ni/W) _{slab} ¹	$\left(\frac{S}{Ni+W}\right)$	C _{NiWS} ² , мас. %	N/Al ³	Содержание Ni, отн. %			Содержание W, отн. %		
					NiWS	NiS	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺
Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.27	1.70	1.2	—	51	31	18	70	4	26
Ni-W/Al ₂ O ₃	0.19	1.73	0.6	0.06	36	27	37	65	4	31
Ni-ЛК-W/Al ₂ O ₃	0.23	1.95	0.9	—	49	30	21	72	4	24
Ni-ЭДТА-W/Al ₂ O ₃	0.18	1.85	1.3	0.03	57	25	18	74	5	21

Примечание. ¹ — Степень промотирования кристаллитов NiWS [17, 18]; ² — содержание Ni в составе частиц NiWS [17]; ³ — отношение поверхностных концентраций (ат. %) азота к алюминию.

но. Использование ЭДТА обеспечило минимальное количество малоактивного в катализе NiS и максимальную долю NiWS. По-видимому, такой результат обусловлен более прочным комплексом никеля с ЭДТА, чем ЛК [24], приводящим к эффекту более сильного “запаздывания” преждевременного сульфидирования промотора по отношению к скорости сульфидирования W. Катализаторы, полученные с использованием ЛК, имели более высокую степень промотирования кристаллитов NiWS, чем в случае ЭДТА. Такой результат, по-видимому, обусловлен различиями в морфологии сформировавшихся частиц и, в частности, более низкой дисперсностью NiWS в случае Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ (табл. 2). Также было замечено, что образцы, полученные с использованием нитрата никеля и ЭДТА, содержали азот на поверхности, что согласуется с ранее описанным фактом образования азотсодержащей активной фазы типа “CoMoSN”, предложенной для CoMo/Al₂O₃-катализаторов, полученных с использованием ЭДТА [25].

Результаты определения каталитических свойств в ГО ВГ представлены в табл. 4. Наиболее высокую ГДС-активность проявлял образец Ni-ЛК-PW/Al₂O₃. Данный катализатор характеризовался также наибольшей ГДА активностью и невысоким содержанием кокса. Остаточное содержание серы достигало 495 ppm при достаточно мягких условиях эксплуатации катализатора. Катали-

затор Ni-W/Al₂O₃, полученный без использования хелатона, обладал самой низкой активностью среди изученных образцов. По наиболее высокому содержанию кокса (6.2 мас. %) можно косвенно судить о его наименьшей стабильности.

Установленные закономерности гидрокаталитических превращений связаны с физико-химическими характеристиками частиц активной фазы катализаторов (рис. 1).

ГДС-активность возрастает с уменьшением длины NiWS и синхронным увеличением содержания промотированных активных центров. Более низкая активность катализаторов Ni-W/Al₂O₃ и Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ может быть также следствием образования “NiWSN” фазы, в которой азот частично отравляет кислотные активные центры.

Таким образом, в результате работы установлено, что образец Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ характеризовался более высокой дисперсностью частиц активной фазы среди всех синтезированных катализаторов. Использование хелатонов по-разному отразилось на размерных характеристиках активной фазы: дисперсность частиц снижалась в случае ЭДТА, и наоборот, повышалась для Ni-ЛК-W/Al₂O₃. Содержание промотированных центров было максимальным для образцов, полученных с использованием PW₁₂ГПК и ЛК или ЭДТА. Катализаторы, синтезированные с использованием ЛК, имели более высокую степень

Таблица 4. Каталитические свойства NiW/Al₂O₃ катализаторов в ГО ВГ

Катализатор	Содержание в гидрогенизате			Активность, %			Содержание кокса в отработанном катализаторе, мас. %
	серы, ppm	ПАУ, мас. %	азота, ppm	ГДС	ГИД	ГДА	
Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	495	4.21	403	97.1	49.1	50.5	4.5
Ni-W/Al ₂ O ₃	989	5.54	545	94.2	33.0	33.0	6.2
Ni-ЛК-W/Al ₂ O ₃	685	4.08	411	96.0	50.7	49.5	4.2
Ni-ЭДТА-W/Al ₂ O ₃	736	4.68	475	95.7	43.4	41.6	4.6

промотирования кристаллитов NiWS, чем в случае ЭДТА.

ГДС-активность катализаторов в ГО ВГ снижалась в следующей последовательности: Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ > Ni-ЛК-W/Al₂O₃ > Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ > Ni-W/Al₂O₃, что в целом коррелирует с дисперсностью частиц активной фазы и содержанием промотированных активных центров. Некоторое выпадение катализатора Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ из наблюдаемой трехмерной зависимости “ГДС-активность—длина частиц — содержание промотированных центров” обусловлено как достаточно большими частицами его активной фазы (8.8 нм), так и, по-видимому, присутствием NiWSN-фазы, в которой азот частично отравляет кислотные активные центры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, Соглашение о предоставлении субсидии

№ 14.576.21.0088 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57617X0088).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.М., Никульшин П.А., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Елисеев О.Л., Рождественская Н.Н., Лапидус А.Л. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 2. С. 332.
2. Topsøe H. // Appl. Catal. Gen. 2007. V. 322. P. 3.
3. Van Der Meer Y. // Industrial Applications of the Mössbauer Effect. 2002. P. 51.
4. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никульшин П.А., Максимов Н.М., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Вишневецкая Е.Е. // Катализ в промышленности. № 5. 2014. С. 51.
5. Nikulshin P., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C. // C. R. Chimie. 2016. V. 19. P. 1276.
6. Pimerzin A., Mozhaev A., Varakin A., Maslakov K., Nikulshin P. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 205. P. 93.
7. Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. // J. Catal. 2001. V. 197. № 1. P. 26.
8. Lélias M.A., van Gestel J., Maugé F., van Veen J.A.R. // Catal. Today. 2008. V. 130. № 1. P. 109.
9. Fujikawa T., Kato M., Kimura H., Kiriya K., Hashimoto M., Nakajima N. // J. Jpn. Pet. Inst. 2005. V. 48. № 2. P. 106.
10. Yoshimura Y., Sato T., Shimada H., Matsubayashi N., Imamura M., Nishijima A., Higo M., Yoshitomi S. // Catal. Today. 1996. V. 29. № 1. P. 221.
11. Yoshimura Y., Matsubayashi N., Sato T., Shimada H., Nishijima A. // Appl. Catal. Gen. 1991. V. 79. № 2. P. 145.
12. Breyse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., de Mourgues L., Portefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimblot J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Bachelier J., Duchet J.S. // Catal. Today. 1988. V. 4. P. 39.
13. Scheffer B. // J. Catalysis. 1990. V. 121. P. 18.
14. Vissenberg M.J., van der Meer Y., Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van der Kraan A.M., van Santen R.A., van Veen J.A.R. // J. Catal. V. 198. № 2. 2001. P. 151.
15. Peña L., Valencia D., Klimova T. // Appl. Catal. B Environ. 2014. V. 147. P. 879.
16. Kishan G., Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. // J. Catal. 2000. V. 196. № 1. P. 180.

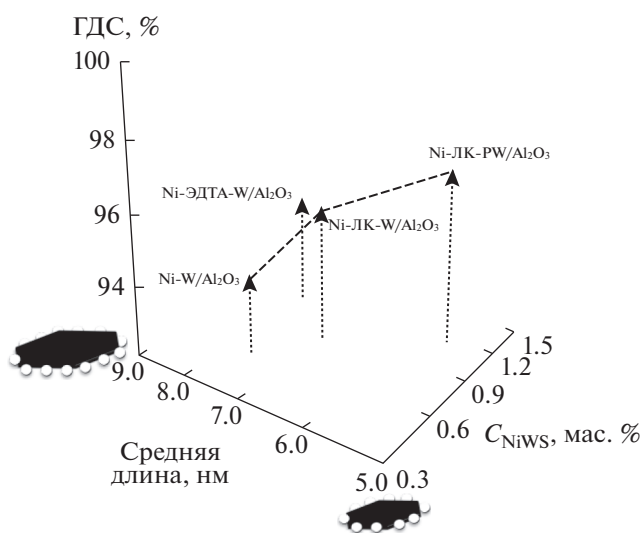


Рис. 1. Трехмерная зависимость ГДС-активности NiW/Al₂O₃-катализаторов в ГО ВГ от средней длины NiWS частиц и содержания промотированных активных центров.

17. *Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M.* // Appl. Catal. Gen. 2015. V. 505. P. 456.
18. *Nikulshin P.A., Minaev P.P., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Kulikova M.S., Pimerzin A.A.* // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 176. P. 374.
19. *Ohya Y., Shimizu T., Honma T., Yamada M.* // Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. 1999. V. 127. P. 161.
20. *Shimizu T., Hiroshima K., Honma T., Mochizuki T., Yamada M.* // Catal. Today. 1998. V. 45. № 1. P. 271.
21. *Минаев П.П., Коклюхин А.С., Маслаков К.И., Никольшин П.А.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 1. С. 37.
22. *Старцев А.Н.* Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Гео, 2008, 206 с.
23. *Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A.* // J. Catal. 2014. V. 312. P. 152.
24. *Cattaneo R., Shido T., Prins R.* // J. Catal. 1999. V. 185. P. 199.
25. *Lelias M.A., Guludec E.Le, Mariey L., Gestel J. van, Travert A., Oliviero L., Mauge F.* // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 179.