

УДК 542.973

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В НОСИТЕЛЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ NiMoW/P–Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ НА ИХ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗУЮЩУЮ И ГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТИ

© 2019 г. П. С. Солманов¹, *, Н. М. Максимов¹, В. В. Тимошкина¹,
Н. Н. Томина¹, А. А. Пимерзин¹

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*E-mail: spase07@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г.

После доработки 07.07.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Синтезирована серия NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов с различным содержанием P₂O₅ в носителе (0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0 мас. % P₂O₅, соотношение Mo : W = 1 : 2). Предшественниками MoO₃ и WO₃ являлись гетерополикислоты H₃PМо₁₂O₄₀ и H₃PW₁₂O₄₀ соответственно, NiO – цитрат никеля. Для образцов проведено исследование морфологии и состава поверхности сульфидной фазы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), определена их каталитическая активность в реакции гидродесульфурзации дибензотиофена и гидрирования нафталина.

Ключевые слова: катализаторы гидроочистки, гидродесульфуризирующая активность, гидрирующая активность.

DOI: 10.1134/S0028242119020187

Введение в состав катализаторов гидроочистки неорганических модификаторов – один из основных способов повышения их активности. В качестве модифицирующих добавок предложено множество разнообразных соединений различных элементов. Модифицирование носителя катализаторов гидроочистки способствует изменению кислотно-основных свойств каталитической системы. Увеличение или уменьшение общей, бренстедовской или льюисовской кислотности ведет к изменению числа гидроксильных групп [1], а также к изменению силы взаимодействия предшественников активной фазы с поверхностью носителя [1–3], однородности их распределения [4], изменению морфологии сульфидной фазы [1, 5–9].

Наиболее широко для модифицирования носителя оксида алюминия используется фосфор [6–10]. Реже применялись и поэтому в меньшей степени исследованы добавки бора [11, 12], фтора [13, 14] и других модификаторов. Введение фосфора увеличивает активность катализаторов в отношении реакций гидродезазотирования (ГДА) [15–17] снижает скорость коксообразования [18], существенно увеличивает гидродесульфуризирующую [3, 18, 19] и гидрирующую [5, 16, 18] активно-

сти катализатора в гидроочистке нефтяных фракций [20].

Один из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов – фосфор (до 10 мас.% P₂O₅) [6–10]. Причины повышения активности катализаторов гидроочистки при введении оксида фосфора объясняются по-разному. Согласно одной точке зрения, оксид фосфора промотирует активность Ni–Mo/Al₂O₃-катализаторов в реакциях ГДА, способствуя образованию сильных и средних кислотных центров и повышая дисперсность активной фазы [21], что положительным образом влияет на каталитическую активность в реакциях ГДА и гидрирования (ГИД) [8, 9]. Напротив, авторы [22] считают, что введение оксида фосфора понижает дисперсность активной фазы. Таким образом, нет единой точки зрения на причины повышения активности при введении фосфора в катализаторы гидроочистки.

Несмотря на это, применение катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного фосфором, остается наиболее эффективным, поскольку такие катализаторы обладают повышенной устойчивостью к дезактивации и высокой гидрирующей активностью, как в отношении ароматических углеводородов (УВ), так и в отно-

Таблица 1. Состав синтезированных NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов

Катализатор	Содержание в катализаторе, мас. %			
	MoO ₃	WO ₃	NiO	P ₂ O ₅
NiMoW/P(0)–Al ₂ O ₃	3.5	11.3	2.7	0.0
NiMoW/P(0.5)–Al ₂ O ₃	3.5	11.3	2.7	0.5
NiMoW/P(1.0)–Al ₂ O ₃	3.5	11.3	2.7	1.0
NiMoW/P(2.0)–Al ₂ O ₃	3.5	11.3	2.7	2.0
NiMoW/P(5.0)–Al ₂ O ₃	3.5	11.3	2.7	5.0

шении гетероорганических соединений, что обуславливает их значительный потенциал в процессах нефтепереработки, нефтехимии и водородной энергетики. [7, 10].

Модифицирование поверхности носителей катализаторов гидроочистки вышеперечисленными соединениями является одним из способов увеличения их каталитической активности, использующимся уже достаточно долгое время [23]. При этом следует отметить, что в большинстве случаев использование модифицирующих добавок сочетается с наиболее известными и часто используемыми соединениями-прекурсорами Mo(W)S₂ и Co(Ni)S – а именно полимолибдатом (поливольфраматом) аммония и азотнокислыми солями Co и Ni. Работы, в которых одновременно применено модифицирование носителя и использованы гетерополикислоты (ГПК) Mo(W) как предшественники активной фазы, единичны [24, 25]. В связи с этим исследования одновременного модифицирования и использования ГПК в качестве предшественника активной фазы на сегодняшний день актуальны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезирована серия NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов с различным содержанием P₂O₅ в носителе (0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0 мас. % P₂O₅, соотношение Mo : W = 1 : 2). Носитель γ-Al₂O₃ был модифицирован фосфором путем пропитки раствором ортофосфорной кислоты (х. ч.) по влагоемкости с последующими сушкой при температурах 60, 80, 110°C по 2 ч и прокаливанием при 550°C в течение 2 ч. С использованием синтезированных носителей была приготовлена серия образцов катализаторов – содержание P₂O₅ до 5 мас. % в расчете на Al₂O₃ (табл. 1). Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором соединений – предшественников активных компонентов (Mo и Ni): фосфорномолибденовой ГПК H₃PMo₁₂O₄₀ (х. ч.), фосфорновольфрамовой ГПК H₃PW₁₂O₄₀ (х. ч.), карбоната никеля (ч. д. а.); комплексообразователь – лимонная кислота. Сушку приготовленных катали-

заторов проводили при температурах 60, 80, 110°C в течение 2 ч.

Для анализа катализаторов набором физико-химических методов было проведено сульфидирование катализаторов в H₂/H₂S среде (H₂/H₂S = 30/70 об.) при температуре 500°C в течение 2 ч. Контроль состава синтезированных катализаторов (Mo, W и Ni) был проведен с помощью EDX800HS рентгено-флуоресцентного анализатора.

Катализаторы анализировали методом ПЭМ ВР на приборе Теснаі G2 20 с LaB₆-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. ПЭМ-снимки получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину частиц MoS₂ и число слоев в упаковке определяли, принимая в расчет не менее 400 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализаторов. Используя ПЭМ-изображения, можно получить основные геометрические характеристики активной фазы. Расчет количества центров различной локализации на слоях дисульфида молибдена производили по формулам, приведенным в [26].

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlK_α (hν = 1486.6 эВ). Шкала энергий связи (E_{св}) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносили на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировали с помощью облучения поверхности образца медленными электронами с помощью специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия C1s (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии – 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий C1s, Al2p, Ni2p, S2p, Mo3d и др.

Методом РФЭС был определен также состав частиц на поверхности катализаторов. С помощью программы CasaXPS (Version 2.3.16) выполнена деконволюция РФЭ-спектров (вычитание

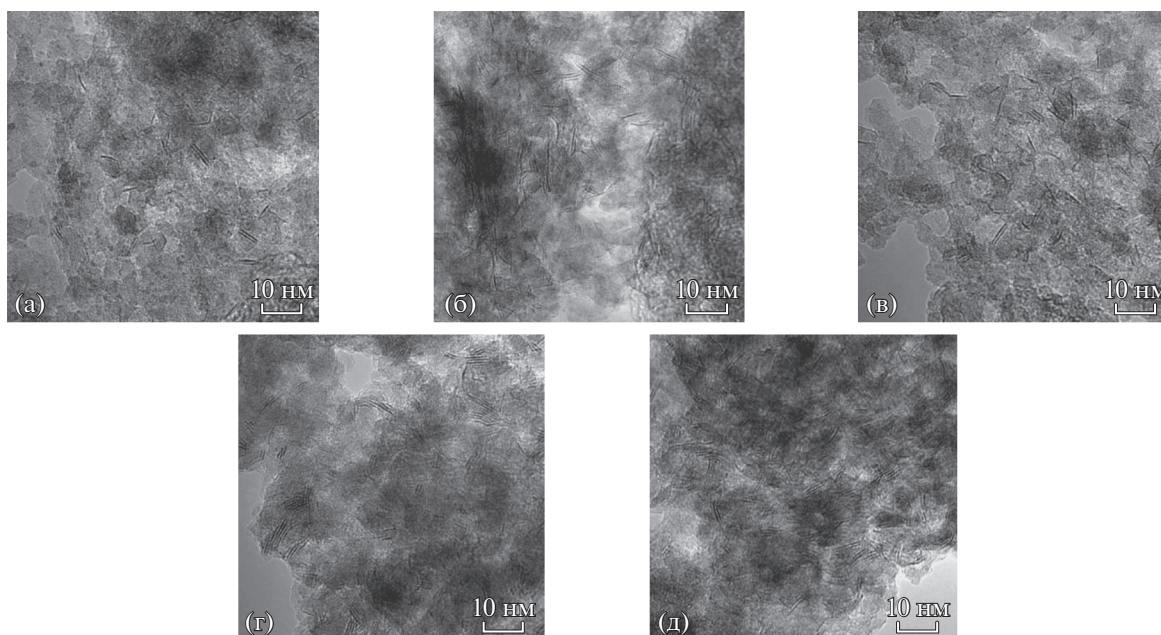


Рис. 1. ПЭМ-изображения сульфидных (а) NiMoW/P(0)–Al₂O₃-, (б) NiMoW/P(0.5)–Al₂O₃-, (в) NiMoW/P(1.0)–Al₂O₃-, (г) NiMoW/P(2.0)–Al₂O₃-, (д) NiMoW/P(5.0)–Al₂O₃-катализаторов.

фона с использованием метода Ширли, аппроксимация линий функциями Гаусса (30%) и Лоренца (70%) для расчета содержания Ni-, Mo- и W-атомных групп. Для каждого металла фотоэлектронный спектр был разложен на главный пик и спутники, энергия связи, ширина пика на половине высоте и относительная площадь которых математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика. Для всех сульфидных образцов катализаторов было установлено наличие определенных атомных групп: Ni–O, Ni–S, Ni–Mo–W–S, Mo–O, Mo–S–O, Mo–S, W–O, W–S–O, W–S.

Разложение спектров позволяет определить относительное содержание атомных групп по формуле:

$$C(j)_T (\%) = \frac{A_j/S_j}{\sum_{i=1..n} A_i/S_i} \times 100,$$

где A_i – определенная площадь i -го пика, S_i – коэффициент чувствительности и $C(j)_T$ – относительная концентрация частиц j .

Были рассчитаны величины относительных содержаний для всех определенных атомных групп (для всех сульфидных катализаторов). Например, относительное содержание Ni в атомной группе Ni–Mo–W–S фазы вычисляли по формуле:

$$\begin{aligned} [\text{Ni–Mo–W–S}] (\%) &= \\ &= \frac{A_{\text{Ni–Mo–W–S}}}{A_{\text{Ni–Mo–W–S}} + A_{\text{Ni–S}} + A_{\text{Ni–O}}} \times 100, \end{aligned}$$

где A_X – площадь пика атомной группы X .

Проведено определение каталитической активности синтезированных образцов на микропроточной лабораторной установке при следующих параметрах: $T = 275, 300^\circ\text{C}$, об. скорость подачи сырья 60 ч^{-1} , $P = 3.0 \text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 300/1$. В качестве модельных смесей использованы: 1) дибензотиофен (ДБТ) (0.3 мас. %) в толуоле (МС-1); 2) ДБТ (0.3 мас. %), нафталин (1.5 мас. %), хинолин (0.5 мас. %) (МС-2). Содержание модельных соединений (нафталина, ДБТ) и продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000 (детектор ПИД, колонка из плавленного кварца с привитой фазой ZB-1; размеры колонки $30-0.00025 \text{ м}$; газ-носитель гелий).

Константа скорости псевдо-первого порядка ГДС ДБТ была рассчитана по выражению:

$k_{\text{ГДС}}^{\text{ДБТ}} = W \ln \frac{C_0}{C}$, где W – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} , C_0 – концентрация ДБТ в сырье, C – концентрация ДБТ в продуктах реакции, мас. %.

Константа скорости псевдо-первого порядка ГИД нафталина была рассчитана по выражению:

$k_{\text{ГИД}} = W \ln \frac{C_0}{C}$, где W – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} , C_0 – концентрация нафталина в сырье, C – концентрация нафталина в продуктах реакции, мас. %.

Таблица 2. Морфологические характеристики активной фазы NiMoW/Al₂O₃-катализаторов

P ₂ O ₅ , мас. %	Средняя длина плит, нм	Среднее число упаковок	f_e^*	f_c^*	f_e/f_c^*
0.0	3.9	1.9	24.5	5.3	4.4
0.5	3.9	2.2	24.9	5.5	4.8
1.0	3.9	1.9	24.7	5.4	3.5
2.0	4.0	2.5	24.4	5.2	3.3
5.0	4.3	2.6	23.0	4.4	5.9

* f_e – доля атомов Mo(W) в реберных центрах; f_c – доля атомов Mo(W) в угловых центрах; f – отношение f_e к f_c .

Таблица 3. Содержания различных Ni-, Mo- и W-атомных групп на поверхности сульфидных NiMoW/P-Al₂O₃-катализаторов

P ₂ O ₅ , мас. %	Ni, мас. %			Mo, мас. %			W, мас. %		
	Ni–Mo–W–S	Ni–S	Ni–O	Mo–S	Mo–S–O	Mo–O	W–S	W–S–O	W–O
0.0	36	46	18	57	26	17	23	3	74
0.5	22	61	17	50	29	21	21	4	75
1.0	27	51	22	55	28	17	24	4	72
2.0	18	54	28	75	3	22	17	2	81
5.0	18	58	24	59	19	22	26	3	71

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения пяти сульфидных катализаторов – NiMoW/P(0)–Al₂O₃, NiMoW/P(0.5)–Al₂O₃, NiMoW/P(1.0)–Al₂O₃, NiMoW/P(2.0)–Al₂O₃, NiMoW/P(5.0)–Al₂O₃.

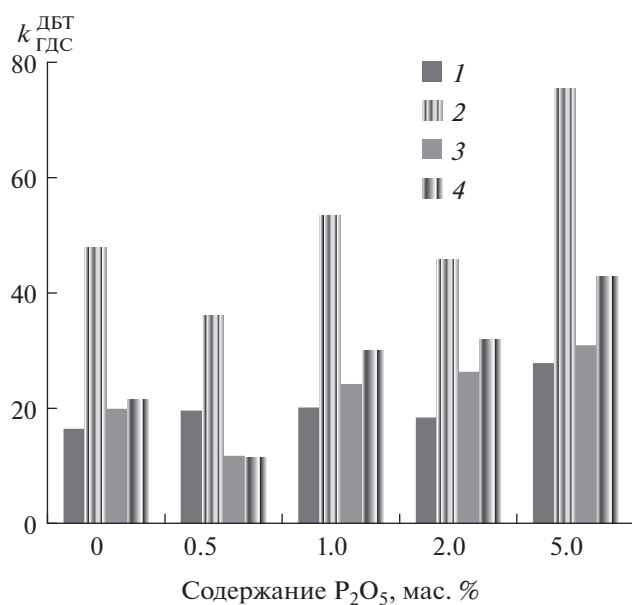


Рис. 2. Зависимость между $k_{ГДС}^{ДБТ}$ и содержанием P₂O₅ для NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов: 1 – 275°C, МС-1; 2 – 300°C, МС-1; 3 – 275°C, МС-2; 4 – 300°C, МС-2.

Методом ПЭМ ВР определена длина плит Ni–MoWS активной фазы, которая изменяется от 3.9 до 4.3 нм, среднее число слоев в ассоциатах Ni–MoWS возрастает с 1.9 до 2.6 при увеличении содержания P₂O₅ до 5.0 мас. % (табл. 2). Доли атомов Mo(W) в реберных и угловых центрах для различных образцов близки между собой, за исключением доли атомов Mo(W) в угловых центрах образца с содержанием фосфора в носителе 5.0 мас. %.

Относительные концентрации атомных групп Ni, Mo и W, рассчитанные на основе деконволюции РФЭ-спектров сульфидных NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов представлены в табл. 3.

Соотношения атомных групп Mo (Mo–S, Mo–O) значительно отклоняются для образца с 0.5 мас. % P₂O₅ – наблюдается снижение доли атомных групп Mo–S до 50 мас. %, а для образца с 2.0 мас. % наблюдается повышение доли атомных групп Mo–S до 75 мас. %.

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на рис. 2 и 3. Для реакций гидронолиза ДБТ при температуре 275°C значения констант скоростей находятся в пределах 16.4–27.8 ч⁻¹ для различных катализаторов, 300°C – 36.1–75.5 ч⁻¹. Для реакции гидронолиза ДБТ в присутствии хинолина и нафталина (содержание в модельной смеси ДБТ (0.3 мас. %), нафталин (1.5 мас. %), хинолин (0.5 мас. %) при температуре 275°C для различных образцов $k_{ГДС}$ в пределах 11.7–30.9 ч⁻¹, 300°C –

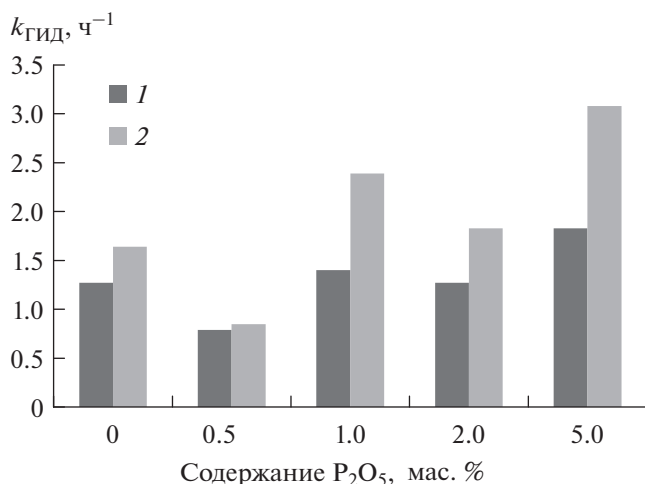


Рис. 3. Зависимость между $k_{\text{ГИД}}$ нафталина и содержанием P_2O_5 для NiMoW/P- Al_2O_3 -катализаторов: 1 – 275°C, МС-2; 2 – 300°C, МС-2.

11.5–42.9 ч⁻¹. Для гидрирования нафталина $k_{\text{ГИД}}$ изменяется от 0.79 до 1.83 при температуре 275°C и от 0.85 до 3.08 при температуре 300°C.

Изменение констант скорости ГДС для модифицированных образцов носит экстремальный характер. Минимум активности проявляет образец с содержанием фосфора 0.5 мас. %. Аналогичный характер зависимости наблюдается и для константы гидрирования. При этом образец с содержанием P_2O_5 2.0 мас. % имеет локальный минимум относительно образцов, содержащих 1.0 и 5.0 мас. % P_2O_5 как в случае активности в реакции ГДС, так и в случае активности в реакции ГИД. На рис. 4 представлена зависимость константы ГИД от константы ГДС. Для представленных точек построены линии тренда, удовлетворительно описываемые линейной функцией с достоверными коэффициентами $R^2 = 0.9904$ и $R^2 = 0.9886$.

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что реакция ГДС и реакция ГИД с высокой степенью вероятности протекают на одних и тех же каталитически активных центрах, что не согласуется с результатами, полученными в работе [27]. При этом следует отметить, что соотношение констант ГИД и ГДС для образца, содержащего 2.0 мас. % P_2O_5 , полученные как для температуры 275°C, так и для температуры 300°C (на рис. 4 обозначены треугольными маркерами), отклоняются от линейной зависимости. Как было указано выше, для этого же образца существуют локальные минимумы по ГДС и ГИД. Морфология активной фазы при этом не имеет существенных отличий (табл. 2).

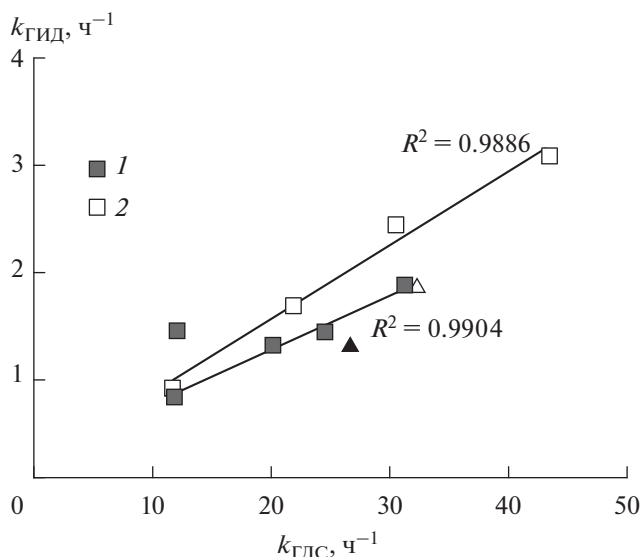


Рис. 4. Зависимость между $k_{\text{ГИД}}$ нафталина и $k_{\text{ГДС}}^{\text{ДБТ}}$ для NiMoW/P- Al_2O_3 -катализаторов: 1 – 275°C; 2 – 300°C.

Анализ данных, полученных методом РФЭС, позволяет заключить, что образец с содержанием P_2O_5 2.0 мас. % имеет существенно большую концентрацию Ni, Mo и W в составе атомной группы Ni–Mo–W–S. Этот факт может свидетельствовать как об оптимальном соотношении предшествующих активной фазы, так и об их восстанавливаемости при заданном соотношении в выбранных условиях сульфидирования. Более детальное понимание причин отличия каталитических свойств для данного образца требует дополнительных исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность: к.х.н., н.с. Можяеву А.В. (СамГТУ, Самара) за проведенное сульфидирование образцов: к.ф.-м.н., с.н.с. Маслакову К.И. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва) и д.х.н., в.н.с. Никульшину П.А. (СамГТУ, Самара) за проведенные запись и обработку РФЭС-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации. Постановление № 220 от 9 апреля 2010 г. Грант № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Usman U., Takaki M., Kubota T., Okamoto Y. // Appl. Catal. 2005. V. 286. P. 148.
2. Li G., Li W., Zhang M., Tao K. // Appl. Catal. 2004. V. 273. P. 233.
3. Saih Y., Segawa K. // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 61.
4. Damyanova S., Dimitrov L., Petrov L., Grange P. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 214. P. 68.

5. *Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., Kotlyar L.* // Appl. Catal. 2005. V. 294. P. 80.
6. *Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J.* // J. Mol. Catal. 2005. V. 234. P. 169.
7. *Huirache-Acuna R., Pawelec B., Rivera-Munoz E., Nava R., Espino J., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. 2009. V. 92. P. 168.
8. *Liu Ch., Yu Y., Zhao H.* // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 449.
9. *Usman U., Yamamoto T., Kubota T., Okamoto Y.* // Appl. Catal. 2007. V. 328. P. 219.
10. *Zepeda T.A., Pawelec B., Obeso-Estrella R., Díaz de León J.N., Fuentes S., Alonso-Núñez G., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. 2016. V. 180. P. 569.
11. *Chen W., Maugé F., van Gestel J., Nie H., Li D., Long X.* // J. of Catalysis. 2013. V. 304. P. 47.
12. *Rashidi F., Sasaki T., Rashidi A.M., Kharat A.N., Jozani K.J.* // J. of Catalysis. 2013. V. 299. P. 321.
13. *Marchal Ch., Uzio D., Merdrignac I., Barre L., Geantet C.* // Appl. Catal. 2012. V. 411. P. 35.
14. *Guo X., Song M., Zhao X., Zhao L.* // J. of Fuel Chemistry and Technology. 2016. V. 44. P. 1326.
15. *Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J.* // Appl. Catal. 2004. V. 260. P. 153.
16. *Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J.* // Appl. Catal. 2006. V. 301. P. 241.
17. *Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K.* // Appl. Catal. 2005. V. 279. P. 235.
18. *Maity S.K., Ancheyta J., Rana M.S., Rayo P.* // Catalysis Today. 2005. V. 109. P. 42.
19. *Jirátová K., Spojakin A., Kaluža L., Palcheva R., Balabánová J., Tyuliev G.* // Chinese J. of Catalysis. 2016. V. 37. P. 258.
20. *Rayo P., Ramírez J., Torres-Mancera P., Marroquin G., Maity K., Ancheyta J.* // Fuel. 2012. V. 100. P. 34.
21. *Liu C., Yu Y., Zhao H.* // Fuel Processing Technology. 2004. V. 86. P. 449.
22. *Sun M., Nicosia D., Prins R.* // Catalysis Today. 2003. V. 86. P. 173.
23. *Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* // Science and Technology. 1996. V. 11. P. 310.
24. *Pleshakova N.A., Tyshchenko V.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A.* // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. P. 346.
25. *Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Самсонов М.В., Пимерзин А.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 434 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 578].
26. *Mingfeng L., Huifeng L., Feng J., Chu Y., Nie H.* // Catalysis Today. 2010. V. 149. P. 35.
27. *Сальников В.А., Никольшин П.А., Пимерзин А.А.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 267 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 233].