

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов, А. В. Василевич, О. А. Княжева

ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА БАКЛАНОВА – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: механохимический синтез катализаторов, углеродные материалы, карбиды металлов.

АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ – доцент, кандидат химических наук, директор Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Специалист в области кислотных и полифункциональных катализаторов, адсорбентов для процессов переработки углеводородного сырья, функциональных углеродных материалов.

АНАСТАСИЯ ВИТАЛЬЕВНА ВАСИЛЕВИЧ – кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: гидропереработка тяжелых нефтяных остатков, механохимический синтез карбидов переходных металлов.

ОЛЬГА АЛЕКСЕЕВНА КНЯЖЕВА – кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН, доцент кафедры Химической технологии и биотехнологии Омского государственного технического университета. Область научных интересов: мягкий механохимический синтез, массивные катализаторы, углеродные материалы.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН.

E-mail: baklanova@ihcp.ru

Проведен анализ научных публикаций и патентов, посвященных механохимическому синтезу неорганических носителей и катализаторов нефтеперерабатывающих процессов: крекинга, риформинга, гидроочистки и гидрокрекинга. Показано, что введение механической активации в технологический процесс синтеза неорганических носителей и катализаторов, как правило, приводит к повышению каталитической активности и селективности.

Рассмотрены особенности механохимического синтеза сложных никель-молибденовых оксидов, которые являются предшественниками сульфидных никель-молибденовых катализаторов гидроочистки. Показано, что в условиях механической активации возможно получение никель-молибденового высокоактивного и термостабильного β -NiMoO₄, в составе которого Mo находится в тетраэдрической конформации. Описана разработанная в ИППВ СО РАН технология получения высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов с применением метода механической активации. Рассмотрены текстура и морфология синтезированных высокодисперсных массивных карбидсодержащих катализаторов. Показано, что размер активных частиц составляет 2–5 нм. Проведены модельные каталитические испытания и установлено, что карбидсодержащие высокодисперсные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в модельной реакции гидрообессеривания дибензотиофена.

Ключевые слова: носитель, катализатор, механическая активация, размер частиц, структура, каталитическая активность.

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES SUPPORTS AND CATALYSTS OF OIL REFINING

O. N. Baklanova, A. V. Lavrenov, A. V. Vasilevich, O. A. Knyazheva

The analysis of scientific publications and patents devoted to mechanochemical synthesis of inorganic supports and catalysts of oil processing processes: cracking, reforming, hydrotreating and hydrocracking is carried out. It is shown that the introduction of mechanical activation into the technological process of synthesis of inorganic supports and catalysts, as a rule, leads to an increase in catalytic activity and selectivity.

Features of mechanochemical synthesis of complex nickel-molybdenum oxides, which are precursors of sulfide nickel-molybdenum hydrotreating catalysts, were considered. It is shown that under conditions of mechanical activation, it is possible to obtain a nickel-molybdenum highly active and thermostable β -NiMoO₄, in which Mo is in a tetrahedral conformation. The technology of obtaining highly dispersed carbide-containing catalysts developed using the IHCP SB RAS using the method of mechanical activation is described. The texture and morphology of synthesized highly disperse massive carbide-containing catalysts are considered. It is shown that the size of active particles is 2–5 nm. Model catalytic tests have been carried out and it has been established that carbide-containing highly disperse catalysts exhibit high catalytic activity in the model hydrodesulphurization reaction of dibenzothiophene.

Keywords: supports, catalyst, mechanical activation, particle size, structure, catalytic activity

В последние годы отмечен рост исследований, связанных с применением механической активации (МА) в процессах синтеза катализаторов. По мнению Р.А. Буянова с соавторами, основными преимуществами синтеза катализаторов с использованием МА являются безотходность процесса и снижение потребления энергии [1]. Кроме упрощения технологии синтеза катализаторов и возможности его осуществления непосредственно в активаторах преимуществом метода МА является приготовление катализаторов в метастабильном состоянии, обладающем повышенной активностью [2]. Поскольку процесс релаксации подобных метастабильных состояний требует преодоления активационного барьера, то, как правило, при невысоких температурах катализаторы в таком состоянии длительное время сохраняют повышенную активность.

Известно, что в процессе механической активации твердых смесей происходит измельчение и пластическая деформация веществ [3]. При этом увеличивается число точечных контактов, осуществляется их постоянное обновление, реализуются процессы размножения и миграции дефектов в объеме твердых тел, причем подвижность частиц может быть достаточной для перемешивания вещества на молекулярном уровне и интенсификации диффузионно-контролируемых реакций.

Одним из результатов механической активации является разрушение обрабатываемых материалов. Независимо от типа аппарата в большин-

стве случаев изменение размера частиц в процессе МА идет в три этапа. Первый этап характеризуется прогрессивным уменьшением размера частиц со временем; второй – началом процесса агрегации частиц и третий этап – установлением равновесия, при котором размер частиц не меняется со временем. Аналогичным образом в процессе МА изменяется и удельная поверхность. В статье [4] авторами на примере синтетического графита показано, что размер частиц графита в процессе механической активации снижается с 28 до 7 мкм в течение 3–30 мин МА. Увеличение времени МА до 60 мин приводит к агрегированию частиц графита и увеличению размеров частиц до 10–12 мкм. Истинная плотность графита при времени механической активации 5–30 мин составляет 2,18–2,20 г/см³. При увеличении времени МА до 60 мин значения истинной плотности графита возрастают до 2,48 г/см³. Удельная адсорбционная поверхность графита S_{BET} в процессе механической активации в течение 60 мин увеличивается с 3 до 250 м²/г, обнаруживая максимум $S_{\text{BET}}=450$ м²/г при времени МА 10 мин.

Е.Г. Аввакумовым в 90-х годах 20 века была предложена разновидность механической активации, используемая для синтеза новых соединений – метод «мягкого механохимического синтеза» [5]. Этот метод предполагает использование для механохимического синтеза высокорреакционных соединений, таких как гидроксиды, твердые кислоты, основные и кислые соли, их кристаллогидраты, т.е. соединения, с участием которых про-

текают реакции с выделением воды. Выделившаяся вода далее принимает участие во взаимодействии. Как правило, твердость этих соединений в 3–4 раза ниже, чем безводных оксидов, что позволяет снизить уровень механических нагрузок и перейти к более мягким условиям механической активации. Совмещение механически активированного процесса с кислотно-основным взаимодействием сильно повышает эффективность подобных процессов синтеза.

Применение механической активации при синтезе неорганических носителей катализаторов

Известно, что механическое воздействие на неорганический материал способно приводить к изменению микроструктуры материала, уменьшению размера частиц и возникновению пространственных дефектов. Именно эти явления, протекающие при МА, привели к широкому изучению изменения морфологии, текстуры и свойств неорганических носителей катализаторов, в частности, это относится к самому широко распространенному носителю – оксиду алюминия.

Исследованиями, проведенными в 80-е годы прошлого века, было показано, что механохимическая активация гидроксида алюминия приводит к накоплению энергии, сдвигу гидроксильных пакетов и расщеплению кристаллов на тонкие пластины [6–8]; при этом имеет место дегидроксилирование гидроксида алюминия, в результате которого образуется мостиковый O^{2-} и молекулярная вода, которая остается в первой координационной сфере Al (III). Основной вклад в запасание энергии вносят процессы разрушения кристалла на блоки, приводящие к росту удельной поверхности, деформированию кристаллической решетки и синтезу новых фаз. В результате активированные образцы $Al(OH)_3$ характеризуются повышенной реакционной способностью.

Оксид алюминия, полученный после прокаливания гидроксида, предварительно подвергнутого механохимической активации, как правило, приобретает повышенную механическую прочность [9].

В более поздних работах [10–14] описан процесс механохимической активации $\gamma-Al_2O_3$ и показано, что в результате механического воздействия происходит снижение температур фазовых переходов и снижение температуры образования $\alpha-Al_2O_3$ более, чем на 200 °С, увеличение пористости и повышение химической активности Al_2O_3 при сохранении высоких значений механической прочности гранул.

Подробно изучено влияние механической активации на изменение морфологии и текстуры

другого неорганического носителя – оксида циркония, широко используемого в качестве катализатора или носителя катализаторов в кислотных реакциях (изомеризация алканов, алкилирование и др.). Следует отметить, что наибольшую каталитическую активность оксид циркония проявляет в тетрагональной (Т) модификации.

В Институте химии и химической технологии СО РАН П.Н. Кузнецовым с сотрудниками был разработан скоростной механохимический синтез наноразмерного тетрагонального оксида циркония, так называемой Т-формы [15–19]. Известно, что продолжительность химического синтеза Т-формы составляет более десяти часов, включая высокотемпературную активацию, а при механохимическом способе продолжительность синтеза оксида циркония Т-формы составляет 10–15 минут при комнатной температуре.

Авторами показано [15] что при механохимической активации гидроксида циркония с $S_{уд} = 19 \text{ м}^2/\text{г}$ и размерами кристаллитов 14–16 нм синтез Т-формы происходит в несколько стадий: в течение первых 5 – 10 минут начинает формироваться оксид в двух модификациях – стабильной М- и метастабильной Т-формах, затем М-фаза переходит в Т-фазу, и через 15 мин механической активации содержание тетрагонального оксида циркония в прокаленном продукте достигает 95–97 %.

Изучено применение метода механохимической активации для приготовления оксида циркония, промотированного катионами или анионами. Показано, что промотирование аморфного гидроксида циркония катионами Fe^{3+} , Y^{3+} или Al^{3+} (соосаждение гидроксидов с последующей механохимической обработкой) ускоряет процесс механохимической кристаллизации [19] и ускоряет процесс образования Т-формы ZrO_2 . Установлено, что введение 1,5–10 ат. % Y^{3+} или 5–10 ат. % Fe^{3+} или 1,5–15 ат. % Al^{3+} обеспечивает после механохимической активации смеси гидроксидов получение Т-формы ZrO_2 в количестве 100 % [20].

P.G. McCormick (The University of Western Australia) описал синтез нанокристаллических порошков ZrO_2 , осуществляемый методом механохимической активации смеси хлорида циркония $ZrCl_4$ с гидроксидами или оксидами щелочных или щелочноземельных металлов: $LiOH$, CaO , MgO ; $ZrCl_4 + YCl_3 + LiOH$ [21–24]. Автор показал, что взаимодействие исходных веществ происходило постепенно и приводило к образованию геля аморфного ZrO_2 , равномерно распределенного в матрице из хлорида металла. Далее механоактивированный продукт был прокален и частицы ZrO_2 отделялись от матрицы при ее растворении в воде, этаноле и др. Анализ фазового состава

механоактивированного и прокаленного продукта показал, что в результате прокаливания в течение 1 ч при температуре выше 300 °С аморфный ZrO_2 кристаллизуется в кубическую структуру [23], а при прокаливании при 500 °С – в тетрагональную структуру [22]. В [25] описан способ получения ZrO_2 тетрагональной структуры с добавлением 3–20 % Y_2O_3 , включающий механохимическую активацию водной суспензии смеси основного карбоната циркония и соли иттрия (оксалат или карбонат) в течение 16 ч с последующим фильтрованием, сушкой и прокаливанием при 800 °С.

Катализаторы нефтепереработки, синтезированные с применением механической активации

Наиболее распространенным термокаталитическим процессом нефтепереработки является каталитический крекинг. Установки каталитического крекинга функционируют сегодня на цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторах с редкоземельными элементами, повышающими их стабильность [26].

В серии патентов 90-х годов [27–29] описаны способы получения катализаторов крекинга различного состава с проведением механической активации. По результатам каталитических испытаний установлено, что синтезированные катализаторы характеризуются высокой активностью в процессе крекинга нефтяного сырья, а также обладают повышенной стойкостью к истиранию и к дезактивирующему действию металлов (V, Ni), присутствующих в тяжелом нефтяном сырье.

Другой крупнотоннажный процесс нефтепереработки – процесс каталитического риформинга используется в мировой нефтепереработке уже 50 лет. Эволюция процесса состояла в увеличении глубины превращения сырья, селективности и ароматизации углеводородов и стабильности работы катализаторов. За 50 лет выход целевых продуктов: ароматических углеводородов и водорода увеличился более, чем в 1,5 раза, а межрегенерационные циклы работы катализатора – в 4 раза. Эти результаты достигнуты, прежде всего, за счет разработки новых катализаторов, повлекших за собой совершенствование технологии процесса [30].

Для риформинга бензиновых фракций был предложен катализатор Met/HZSM-5 (Met=Ni [31]; Pt, Ni, Zn или Fe [32]), разработанный Институтом химии нефти СО РАН. Металлы в состав катализатора в количестве $\leq 1,5$ % масс. вводили в виде наноразмерных порошков, полученных методом электрического взрыва проволоки металлов в среде аргона. Катализатор готовили путем сухого ме-

ханического смешения порошков металлов и цеолита в вибрационной мельнице в течение 0,5–2 часов на воздухе при комнатной температуре. Для всех синтезированных образцов катализаторов были проведены каталитические испытания в процессе риформинга при атмосферном давлении, температуре 300–400 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Испытания показали, что каталитическая активность механоактивированных систем при одинаковых условиях проведения процесса выше, чем активность катализаторов, в которых модифицирование цеолита HZSM-5 проводилось традиционными методами: выход бензина на механоактивированных катализаторах составлял: 76–91 % (Pt), 69–90 % (Ni), 69–86 % (Zn), 61–79 % (Fe), октановое число 87–96. Для катализатора, приготовленного по традиционной технологии, выход бензина составляет 70–87 %, октановое число 78–87.

Цеолитный катализатор превращения алифатических углеводородов C_2 - C_{12} в высокооктановый бензин и/или ароматические углеводороды был запатентован компанией «Томскнефтехим» [33]. Катализатор был получен методом механохимической активации с последующим прокаливанием. Катализатор содержал железоалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5, модифицирующий компонент – 0,1–10 % (масс.), упрочняющую добавку в количестве 0,5–5 % (масс.) и связующее Al_2O_3 . В качестве модифицирующего компонента использовали оксиды металлов (Cu, Zn, Ga, La, Mo, Re), в качестве упрочняющей добавки – оксиды бора, фосфора или их смесь. Способ приготовления катализатора: вышеперечисленные компоненты смешивали и проводили механическую активацию в вибромельнице в течение 0,1–72 ч. Смесь после механической активации увлажняли, формовали, сушили и прокаливали. Каталитические испытания катализатора, полученного с применением метода механической активации, показали, что выход высокооктанового бензина и/или ароматических углеводородов из алифатических C_2 - C_{12} выше, чем в присутствии традиционно приготовленного металлосодержащего цеолитного катализатора.

Процесс гидроочистки или гидрообессеривания нефтепродуктов также является основным процессом нефтепереработки. В процессе гидроочистки нефтяных фракций в результате каталитического гидрирования органических соединений удаляются сера и азот. Выбор технологической схемы, параметров процесса и типа катализатора определяется видом перерабатываемого сырья (его фракционным и групповым составом), химическим составом присутствующих в нем примесей (соединений серы, азота, металлов, асфальтенов).

Катализаторы гидроочистки (гидрообессеривания) нефтепродуктов существуют более 60 лет и за этот период претерпели несколько этапов эволюции. В настоящее время в мировой практике наиболее распространены алюмокобальтмолибденовые (АКМ) и алюмоникельмолибденовые (АНМ) каталитические системы. Разработка новых рецептур катализаторов гидроочистки обусловлена, во-первых, гибким реагированием на изменение качества перерабатываемого сырья, во-вторых, ужесточением требований к глубине очистки нефтепродуктов, в-третьих, требованиями технологии процесса конкретного нефтеперерабатывающего предприятия. Гидрообессеривающая активность АКМ и АНМ катализаторов зависит от многих факторов: химического состава и соотношения компонентов, структуры объемных и поверхностных фаз, природы носителя и промотора, условий получения и предварительной обработки, текстуры, размера и формы частиц и др. Созданию новых версий катализаторов гидроочистки посвящены многочисленные исследования, причем применение механической активации в технологическом процессе синтеза катализаторов гидрообессеривания встречается достаточно часто.

Фирмой Indian Oil Corp. Ltd запатентован способ получения катализатора гидродесульфидирования [34] представляющего собой активные компоненты CoMo (NiMo), нанесенные на композитный носитель, содержащий фосфатированный оксид алюминия и цеолит Y. В соответствии с предлагаемым способом осаждением из раствора сульфата алюминия при добавлении NH_4OH получают гидроксид алюминия, который затем пропитывают раствором, содержащим активные металлы (Mo, Co) в присутствии хелатного лиганда (Na-ЭДТА), сушат и проводят механохимическую активацию смеси в высокоскоростной шаровой мельнице в течение 30 мин, затем смешивают механоактивированную смесь с цеолитом и снова проводят механохимическую активацию в течение 0,2–2 ч, после чего катализатор сушат, прокаливают и сульфидируют. Авторами было показано, что стадия механохимической активации способствует гомогенизации и созданию высокодисперсного состояния активных металлов в нанокристаллической области (<5 нм). Каталитические испытания показали, что механоактивированный катализатор обеспечивает гидрообессеривание легкого газойля, содержащего более 1 % (масс.) серы, до содержания серы менее 50 ppm.

В статье [35] описано проведение механической активации катализаторов обессеривания состава Ni(Co)Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице «Fritish-Pulverizate-7» на воздухе в течение 7 ч

и показано, что механическая обработка данных катализаторов приводит к снижению удельной поверхности $S_{уд}$ в 5 раз для Ni- и в 7 раз для Co-содержащих катализаторов и снижению в 4 раза в процессе МА суммарного объема пор V_{Σ} . Также было установлено, что в результате механической активации происходит уменьшение среднего размера частиц и наблюдается частичная аморфизация активных компонентов, и перераспределение ионов Mo^{6+} на поверхности алюмооксидного носителя. Каталитические испытания в модельной реакции гидрообессеривания (HDS) тиофена показали, что активность и селективность механоактивированных катализаторов существенно выше по сравнению с катализаторами, не подвергнутыми МА.

В статьях [36, 37] приведены результаты каталитических испытаний молибден-цеолитных катализаторов гидрообессеривания, синтезированных методом механической активации. Показано, что механоактивированные образцы катализатора обладают более высокой гидрирующей и гидрокрекирующей и гидрообессеривающей активностью.

В обзоре [38] показано, что после МХА повышается активность и селективность катализаторов, например, обработка дисульфида молибдена в вибромельнице изменяет его селективность в реакции гидрообессеривания тиофена.

В последнее десятилетие возросла интенсивность работ в направлении создания массивных катализаторов гидроочистки на основе Ni и Mo. Наиболее активными каталитическими композициями в этой группе являются катализаторы серии “Nebula” [39]. Как следует из материалов симпозиума [40], в основе рецептуры и технологии получения катализаторов “Nebula” лежат результаты, полученные при синтезе предшественников сульфидных катализаторов: смешанных Ni-Mo оксидных фаз. Сложные оксидные Ni-Mo композиты с тетраэдрической конфигурацией Mo [41], обладают повышенной активностью в реакциях сульфидирования, что приводит к наиболее полному сульфидированию Ni-Mo предшественников и повышает активность готовых сульфидных катализаторов в процессах гидроочистки.

Чтобы пояснить суть вышесказанного, необходимо обратить внимание на следующее:

Во-первых: никель-молибденовые системы с различным атомным соотношением Ni:Mo в зависимости от способа получения могут быть представлены в виде следующих соединений [42]:

- оксиды Ni (II) и Mo (VI) (NiO и MoO_3);
- стехиометрический молибдат никеля ($\alpha\text{-NiMoO}_4$), являющийся низкотемпературной мо-

дификацией, стабильной при комнатной температуре, где атомы молибдена и атомы никеля находятся в октаэдрической координации [44-46];

– стехиометрический молибдат никеля (β -NiMoO₄), являющийся высокотемпературной модификацией, устойчивой при температурах выше 180 °С, где атомы молибдена находятся в тетраэдрической позиции [42-45];

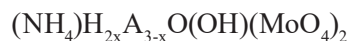
– нестехиометрический молибдат никеля (твердый раствор β -NiMoO₄-NiO), формирующийся при взаимодействии высокотемпературной модификации со сверхстехиометрическим оксидом никеля, который устойчив при комнатной температуре [43].

Во-вторых: каталитические свойства молибдатов никеля тесно связаны с их структурой [41]. Показано, что β -NiMoO₄ проявляет более высокую селективность (более, чем в 2 раза) в реакциях дегидрогенолиза пропана в пропен по сравнению с α -фазой. В статье D. Levin с соавторами [46], посвященной изучению каталитических свойств сульфидированных соединений молибдатов никеля (NiMoO₄), сообщается, что наилучшими каталитическими свойствами в реакции гидродесульфидирования дибензтиофена обладают сульфидные катализаторы, полученные на основе β -NiMoO₄. Показано, что при сульфидировании β -NiMoO₄ образование сульфидов Мо протекает более интенсивно, чем при сульфидировании α -NiMoO₄. Это различие в реакционной способности к образованию сульфидов делает β -NiMoO₄ лучшим предшественником по сравнению с α -NiMoO₄ для приготовления катализаторов гидропроцессов.

В ИППУ СО РАН были проведены исследовательские работы по механохимическому синтезу сложных оксидных никель-молибденовых соеди-

нений, изучению их строения и состава. Было изучено влияние атомного отношения Ni:Мо и режимов механической активации на химический состав и морфологию соединений после МА и прокаливания при 520 °С. Механоактивированные сложные Ni-Мо оксиды были сульфидированы и проведена оценка каталитических свойств сульфидных никель-молибденовых катализаторов в модельных реакциях конверсии 1-метилнафталина и дибензтиофена [47-50].

Было установлено, что в процессе механохимического синтеза происходит химическое взаимодействие между заряженными ионами Ni²⁺ и MoO₄²⁻ с образованием слоистых тальцитоподобных соединений, так называемых “layered transition metal molybdates” или LTM- соединений, имеющих общую формулу:



где А – переходный металл, в нашем случае Ni; $0 \leq x \leq 3/2$.

Синтезированные образцы были прокалены и проведен их РФА анализ. Результаты представлены в таблице.

Как видно из таблицы, все исследованные механоактивированные композиции, независимо от атомного отношения Ni/Мо имеют в своем составе фазу β -NiMoO₄, причем количественное содержание β -NiMoO₄ в смеси изменяется при варьировании атомного отношения Ni/Мо.

Полностью из β -NiMoO₄ состоит механоактивированная и прокаленная смесь с атомным отношением Ni/Мо $m=1,4$. Снижение атомного отношения Ni/Мо до стехиометрического ($m=1$) приводит к появлению α -NiMoO₄ в количестве 18 % и соот-

Таблица

Состав Ni-LTM соединений, полученных методом механической активации и фазовый состав продуктов после прокаливания

x	Атомное отношение Ni/Мо, m	Формула Ni-LTM-соединения	Фазовый состав продукта после прокали при 520 °С (по результатам РФА и ИКС)	
			Тип фазы	Количество, % масс.
0	3,3	(NH ₄)Ni ₃ O(OH)(MoO ₄) ₂ ·y ₁ NiCO ₃	NiO, β -NiMoO ₄	– –
0,2	1,4	(NH ₄)Ni _{2,8} (OH) ₂ (MoO ₄) ₂ ·y ₂ NiCO ₃	β -NiMoO ₄	100
1,0	1,0	(NH ₄)HNi ₂ (OH) ₂ (MoO ₄) ₂ ·y ₃ NiCO ₃	α -NiMoO ₄ , β -NiMoO ₄	18 72
2,4	0,3	(NH ₄)H ₂ Ni _{0,6} O(OH)(MoO ₄) ₂ ·y ₄ NiCO ₃	MoO ₃ , α -NiMoO ₄ , β -NiMoO ₄	54 13 33

x – степень нестехиометричности

ветствующему снижению содержания β -NiMoO₄ в композиции до 72 %. Присутствие большого избытка ГКН ($m=3,3$) делает композицию рентгено-аморфной, и в ее составе содержится свободный оксид никеля. При избытке ПМА ($m=0,3$) большая часть продукта (54 %) состоит из несвязанного оксида молибдена и двух модификаций молибдата никеля. Таким образом, можно сделать вывод, что при синтезе молибдатов никеля применение метода механохимической активации при оптимальном соотношении компонентов реакционной смеси дает возможность получить продукт, состоящий на 70–100 % из термостабильного β -NiMoO₄.

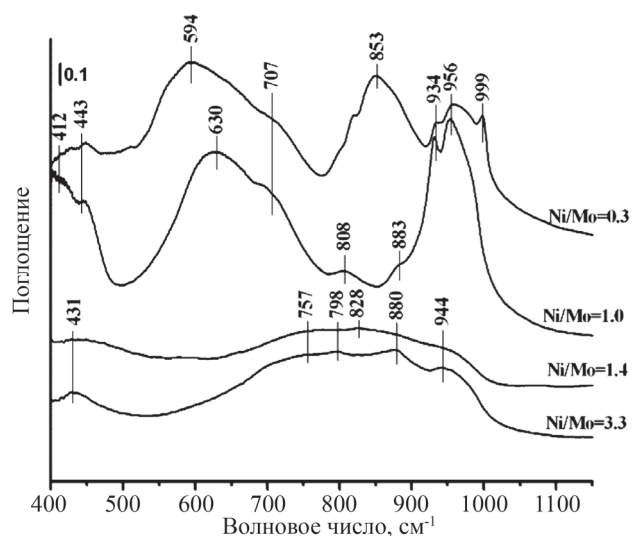


Рис. 1. ИК-спектры молибдатов никеля, полученных методом механической активации реакционных смесей с различным атомным отношением Ni/Mo и прокаленных при 520 °С

На рис. 1 приведены ИК-спектры механоактивированных и прокаленных образцов в различном атомным отношением Ni/Mo. В ИК спектре образца с атомным отношением Ni/Mo=0,3 в области 400–1150 см⁻¹ проявляются п.п. при 999; 956; 934 соответствующие валентным колебаниям терминальных связей Mo=O [51-53]; п.п. при 853; 707; 594 соответствующие валентным колебаниям мостиковых связей Mo–O–M (где M – Ni или Mo) (Mo–O–Mo и Mo–O–Ni) [54, 55] и п.п. при 443 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей (Mo–O и Ni–O) [51-53]. Сопоставление полученного ИК спектра с литературным ИК спектром кристаллического MoO₃ [56] показало хорошее совпадение, а наличие п.п. при 956; 934 см⁻¹ указывает на присутствие фазы α -NiMoO₄. Увеличение содержания никеля в смеси до стехиометрического атомного соотношения Ni/Mo= 1,0 в ИК спектре прояв-

ляются п.п. при 956; 934 (Mo=O); 883; 808; 707; 630 (Mo–O–Mo и Mo–O–Ni); 443; 412 см⁻¹ (Mo–O и Ni–O). Наличие характеристических п.п. при 956; 934 и 630 см⁻¹ указывают на образование α -NiMoO₄, а присутствие малоинтенсивных п.п. при 808 и 883 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии в небольших количествах β -NiMoO₄. Полученные результаты подтверждают данные РФА. Дальнейшее увеличение содержания никеля до значений m равных 1,4 и 3,3 приводит к появлению в ИК спектрах в области 600–1000 см⁻¹ группы широких недостаточно разрешенных п.п. при 944 (Mo=O); 880; 828; 798; 757 (Mo–O–Mo и Mo–O–Ni) и 431 см⁻¹ (Mo–O и Ni–O). Эти п.п., вероятно, соответствуют ионам Mo⁶⁺, находящихся в тетраэдрической координации, согласно статье [57]. Полученные результаты подтверждают вывод о возможности получения методом МА высокоактивного и термостабильного β -NiMoO₄.

Образцы молибдатов никеля, состоящие на 70–100 % из β -NiMoO₄, были сульфидированы и испытаны в модельных реакциях конверсии 1-метилнафталина и дибензотиофена. Установлено [58, 60], что в процессе каталитических испытаний сульфидированные образцы проявляют высокую активность в реакциях гидрогенолиза связей C–S и C–C и в реакциях гидрирования (конверсия сырья – 95–98 %). Активность катализаторов оставалась высокой в течение всего времени испытаний – 6 часов.

В современной мировой нефтепереработке актуальной и сложной проблемой является облагораживание и каталитическая переработка нефтяных остатков - гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20–55 %.

В последние два десятилетия для переработки тяжелых остатков нефти, таких, как гудрон и битум, большое количество исследований посвящено разработке массивных высокодисперсных катализаторов и разработке суспензионных (“slurry”) процессов [61].

Компанией “Exxon Mobil Research and Engineering” разработан гидроконверсионный процесс для нефтяных остатков, в котором используется молибден-сульфидный катализатор, нанесенный на дисперсный углерод. Предлагаемый катализатор позволяет снизить давление водорода в реакторе до 1725 кПа, т.е. более, чем в 2 раза по сравнению с традиционными аналогичными процессами.

Использование углерода в составе катализатора позволяет получать новые альтернативные более активные компоненты – карбиды металлов, которые, как было показано каталитическими испытаниями, эффективно работают в таких гидро-

процессах как гидродесульфуризация, гидродеоксигенация, гидродеароматизация, гидродеметаллизация [62]. Кроме этого, при использовании металл-карбидных катализаторов из технологического процесса может быть исключена стадия сульфидирования катализатора, что, безусловно, сделает процессы гидрообработки более экономичными.

В ИППУ СО РАН работы по созданию новых пористых углеродных материалов, модифицированию их структуры и применению в качестве носителей катализаторов проводятся достаточно интенсивно [63–66]. Результатом исследований в этом направлении является создание серии углеродных мезопористых носителей Сибунит, которые практически не содержат примесей (содержание углерода 99,5 %), и разработка подходов к модифицированию текстуры углеродного материала, что позволяет получать однородно-мезопористые [64] или микро-мезопористые [66] углеродные высокочистые материалы.

Одной из успешных работ последних лет является разработка механохимического способа получения высокодисперсного металл-карбидного катализатора гидропереработки нефтяных фракций, обладающего более высоким уровнем каталитической активности и селективности по сравнению с промышленными катализаторами, применяемыми в процессах гидропереработки в настоящее время [67]. Изучено влияние состава реакционной смеси и параметров механической активации на физико-химические и каталитические свойства карбидсодержащих катализаторов [68–71].

На рис. 2а-г представлены электронно-микроскопические снимки карбидсодержащего катализатора состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ после стадий МА и про-

каливания в инертной атмосфере. Было проведено также электронно-микроскопическое исследование образцов катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ после МА и установлено, что размеры первичных частиц карбида молибдена в образце катализатора состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ после МА составляют 5–10 нм, причем для этих образцов наблюдались как конгломераты частиц сложного состава, так и отдельно расположенные частицы фаз Mo_2C и Fe_2MoC . После прокаливания образца размеры частиц карбидов молибдена и железа (Mo_2C и Fe_2MoC) уменьшились до 2–5 нм (см. рис. 2, а, з). Анализ рис. 2з свидетельствует о присутствии в данном катализаторе развитой мезопористой структуры, которая, вероятно, определяется мезопористой структурой исходной углеродной матрицы, сохраняемой в процессе МА при выбранных режимах, и в которую при МА внедряются частицы карбидов молибдена и железа. Анализируя ЭМ изображения, можно также отметить равномерное распределение частиц Mo_2C и Fe_2MoC по углеродной матрице (см. рис. 2з). Таким образом, проведенное электронно-микроскопическое исследование позволяет сделать вывод о том, что применение метода МА в инертной среде дает возможность получать пористый высокодисперсный катализатор, в котором в углеродной матрице равномерно распределены окристаллизованные частицы карбидов молибдена и железа (Mo_2C и Fe_2MoC) с размерами 2–5 нм.

Проведены каталитические испытания карбидсодержащего катализатора, синтезированного методом механической активации, в модельной реакции гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ), и показана высокая эффективность работы данного катализатора. Конверсия ДБТ при тем-

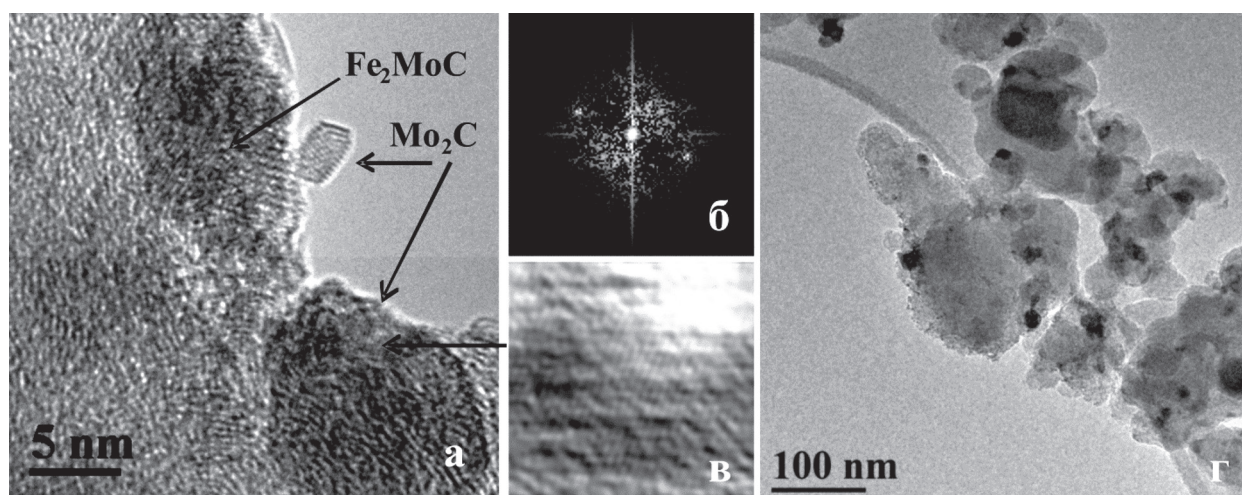


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ (а, з), полученного методом механической активации; электронограмма (б) и изображение кристаллической решетки (в) Mo_2C , полученные с участка, отмеченного стрелкой

пературе 320 °С составляет 92,8 %. Анализ состава продуктов реакции показывает высокую селективность работы катализатора: 88,3 % приходится на долю циклоалканов.

Заключение

В статье проведен анализ отечественных и зарубежных публикаций и патентов, посвященных механохимическому синтезу неорганических носителей и катализаторов, применяемых в таких нефтеперерабатывающих процессах как крекинг, риформинг, гидроочистка и гидрокрекинг. Показано, что введение механической активации в технологический процесс синтеза носителей или катализаторов, как правило, приводит к повышению каталитической активности и селективности. Рассмотрены особенности механохимического синтеза сложных никель-молибденовых оксидов, которые являются предшественниками сульфидных никель-молибденовых катализаторов гидроочистки. Показано, что в условиях механической активации при оптимальных параметрах МА возможно получение никель-молибденового композита, состоящего на 70–100 % из высокоактивного термостабильного β -NiMoO₄, в составе которого Mo находится в тетраэдрической конформации. Описана разработанная в ИППУ СО РАН технология получения высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов с применением метода механической активации. Рассмотрены текстура и морфология синтезированных высокодисперсных массивных катализаторов состава Mo₂C/C. Установлено, что размер активных частиц в катализаторе составляет 2–5 нм и полученные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в модельной реакции гидрообессеривания дибензотиофена.

Литература

1. *Авакумов Е.Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: СО РАН. 2009. 342 с.
2. *Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В. В.* Сиб. Хим. Журнал. 1992. №2. с. 5–17.
3. *Авакумов Е. Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. 297 с.
4. *Baklanova O.N., Drozdov V.A., Lavrenov A.V., Vasilevich A.V., Muromtsev I.V., Trenikhin M.V., Arbutov A.V., Likhobolov V.A., Gorbunova O.V.* J. Alloys Compd. 2015. v. 646. p. 145–154.
5. *Авакумов Е.Г.* Химия в интересах устойчивого развития. 1994. т. 2. №2. с. 541–558.
6. *Менжерев Л.Т., Исупов В.П., Коцупало Н.П.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. №9. вып. 3. с. 53–57.
7. *Парамзин С.М., Золотовский Б.П., Буянов Р.А. и др.* Сиб. хим. журн. 1992. №2. с. 130–134.
8. *Ильин А.П., Смирнов Н.И., Широков Ю.Г.* Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1995. т. 38. №4–5. с. 24–27.
9. *Кланцов В.Ф., Сурин С.А., Чукин Г.В., Нефедов Б.К.* Химия и технол. топлив и масел. 1986. №10. с. 4–6.
10. *Kano J., Saeki S., Saito F., Tanjo M., Yamazaki S.* Int. J. Mineral Process. 2000. v. 60. №2. p. 91–100.
11. *MacKenzie K.J.D., Temuujin J., Smith M.E., Angerer P., Kameshima Y.* Thermochim. Acta. 2000. v. 359. №1. p. 87–94.
12. Patent US №5641469. 1997.
13. Патент РФ №2409519. 2011.
14. *Li P., Xi S., Zhou J.* Ceramics International. 2009. v. 35. №1. p. 247–251.
15. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижжаев А.М.* Химия в интересах устойчив. развития. 2002. т. 10. №1–2. с.135–141.
16. *Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M., Pashkov G.L., Boldyrev V.V.* Appl. Catal. A. 2002. v. 227. №1–2. p. 299–307.
17. *Кузнецов П.Н., Жижжаев А.М., Кузнецова Л.И.* Журн. прикл. химии. 2002. т. 75. №2. с. 177–182.
18. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижжаев А.М., Колесникова С.М., Журн. неорган. химии.* 2002. т. 47. №3. с. 450–455.
19. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижжаев А.М., Пашиков Г.Л., Болдырев В.В.* Химия в интересах устойчив. развития. 2003. т. 11. №4. с. 601–609.
20. *Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н., Жижжаев А.М., Твердохлебов В.П., Авакумов Е.Г., Болдырев В.В.* Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2008. т. 51. №10. с. 82–87.
21. *Dodd A.C., McCormick P.G.* J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V.22. №11. p. 1823–1829.
22. *Dodd A.C., Raviprasad K., McCormick P.G.* Scripta Mater. 2001. v. 44. №4. p. 689–694.
23. *Dodd A.C., Tsuzuki T., McCormick P.G.* Mater. Sci. Eng. A. 2001. v. 301. №1. p. 54–58.
24. Patent US №6503475. 2003
25. Patent US №6703334. 2004
26. *Доронин В.П., Сорокина Т.П.* Рос. хим. ж. 2007. т. LI. №4. с. 23–28.
27. Patent US №4977122.1990.
28. Patent US №5231064. 1993.
29. Патент РФ №2132356. 1999.
30. *Белый А.С.* Технология получения катализаторов. Омск: ОмГТУ, 2011, 136 с.
31. *Уржумова Е.В., Величкина Л.М., Восмерилов А.В., Ермаков А.Е., Катализ в промышленности.* 2011. №2. с. 28–32.
32. Патент РФ №2323778. 2008.
33. Патент РФ №2235590. 2004.
34. Patent US №6855653. 2005.
35. *Andonova S., Vladov Ch., Kunev B., Mitov I., Tyuliev G., Fierro J.L.G., Damyanova S., Petrov L.* Appl. Catal. A. 2006. v. 298. p. 94–102.

36. *Kostova N.G., Spojakina A.A., Dutkova E., Balaz P. J.* Phys. Chem. Solids. 2007. v. 68. №5–6. p. 1169–1172.
37. *Ren J., Wang A., Li X., Chen Y., Liu H., Hu Y.* Appl. Catal. A. 2008. v. 344. №1–2. p. 175–182.
38. *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* Успехи химии. 2000. т. 69. №5. с. 476.
39. [Электронный ресурс]. URL: <http://albemarle.com/products---markets/refining-solutions/clean-fuels-technologies/hydrotreating/nebula-2556.html> (дата обращения: 15.11.2017).
40. *Levin D.* Advances in Hydroprocessing Catalyst Technology: The Discovery of ExxonMobil/Albemarle's Nebula Catalyst. Thesis on the Spring symposium Southwest Catalysis Society, 2013.
41. *Пилипенко Ф.С., Степанов Г.А.* Кинетика и катализ. 1976. т. 17. с. 842.
42. *Pillay B., Mathebula M.R., Friedrich H.B.* Appl. Catal. A: General. 2009. v. 361. p. 57.
43. *Sleight W., Chamberland B.L.* Inorg. Chem. 1968. v. 7. p. 1672.
44. *Плясова Л.М., Иванченков И.Ю., Андрушкевич М.М., Буянов Р.А., Интерберг И.Ш., Хромова Г.А.* и др. Кинетика и катализ. 1973. №4. с. 1010.
45. *Mazzocchia C., Del Rosso R., Centola P.* An. Quim. 1980. v. 79. p. 108.
46. *Levin D., Soled S.L., Ying J.Y.* Inorg Chem. 1996. v. 35. p. 4191.
47. *Дуплякин В.К., Бакланова О.Н., Чиркова О.А., Антоничева Н.В., Арбузов А.Б., Войтенко Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ. 2010. т. 51. №1. с. 136–140.
48. *Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Дроздов В.А., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Арбузов А.Б., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ. 2011. т. 52. №6. с. 910–919.
49. *Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Дроздов В.А., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Шилова А.В., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ. 2014. т. 55. №1. с. 126–134.
50. *Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Лихолобов В.А.* Кинетика и катализ. 2014. т. 55. №1. с. 135–143.
51. *Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C.* Catal. Rev. 2004. v. 45. №1. p. 53.
52. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия. 1988. 288 с.
53. *Юрченко Э.Н.* Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений. Новосибирск: Наука. 1990. 271 с.
54. *Pillay B., Mathebula M.R., Friedrich H.B.* Appl. Catal. A: General. 2009. v. 361. p. 57.
55. *Sleight W., Chamberland B.L.* Inorg. Chem. 1968. v. 7. p. 1672.
56. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука. 1981. 145 с.
57. *Андрушкевич М.М., Буянов Р.А., Храмова Г.А., Ситников В.Г., Итенберг И.Ш., Плясова Л.М., Кустов Г.Н., Степанов Г.А., Цайлингольд А.Л., Пилипенко Ф.С.* Кинетика и катализ. 1973. т. 14. №4. с. 1015.
58. *Патент РФ. №2346742.* 2009.
59. *Патент РФ. №2473387.* 2013.
60. *Bianco A., Panariti N., Carlo S.Di, et al.* Applied catalysis A: General. 1993. v. 94. p. 1–16.
61. *Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.* Energy&Fuels. 2007. v. 21. №6. p. 3057–3062.
62. *Furimsky E.* Appl. Catal.4, A: General. 2003. v. 240. p. 1–28.
63. *Лихолобов В.А., Сурувикин В.Ф., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Сурувикин Ю.В., Бакланова О.Н.* Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2009. с. 63–68.
64. *Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Цеханович М.С., Давыдова В.Ю., Чиркова О.А., Дроздов В.А., Сурувикин Ю.В.* Катализ в промышленности. 2009. №2. с. 38–42.
65. *Дроздов В.А., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Чиркова О.А., Гуляева Т.И.* Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. т. 45. №2. с. 205–211.
66. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* Химия твердого топлива. 2014. №6. с. 26–32.
67. *Патент РФ №2464089.* 2012
68. *Патент РФ №2495717.* 2013.
69. *Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Княжева О.А., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А.* Катализ в промышленности. 2013. №6. с. 21–29.
70. *Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Муромцев И.В., Лихолобов В.А.* Катализ в промышленности. 2015. №1. с. 13–18.
71. *Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Lavrenov A.V., Dроздов V.A., Muromtsev I.V., Arbusov A.B., Trenikhin M.V., Sigaeva S.S., Temerev V.I., Gorbunova O.V., Likhobobov V.A., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V.* J. Alloys Compd. 2017. v. 698. p. 1018–1027. *Luptaeria de con pro tem renihil liaecte mossequi unt velibust, sa doluptat inventotat labore solutem reratus sincturis andant estrum quiscil inus nusam latiis nos quo eiundis ad miligentis resendae*