

УДК 542.973

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ АКТИВНОЙ ФАЗЫ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ P-Ni-Mo-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА В НОСИТЕЛЕ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

П. С. Солманов, Н. М. Максимов, Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин

*ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ СОЛМАНОВ – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» СамГТУ. Область научных интересов: гетерогенные катализаторы процессов переработки нефти, химия и технология производства моторных топлив и масел. E-mail: spase07@yandex.ru*

*НИКОЛАЙ МИХАЙЛОВИЧ МАКСИМОВ – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» СамГТУ. Область научных интересов: гетерогенные катализаторы процессов переработки нефти, химия и технология производства моторных топлив и масел. E-mail: maximovnm@mail.ru*

*НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ТОМИНА – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» СамГТУ. Область научных интересов: гетерогенные катализаторы процессов переработки нефти, химия и технология производства моторных топлив и масел. E-mail: tominann@yandex.ru*

*АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ПИМЕРЗИН – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета (СамГТУ). Область научных интересов: переработка нефти, гетерогенные катализаторы нефтепереработки, термодинамика химических процессов. E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru*

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», тел./факс (846)242-35-80.

Синтезирована серия Ni-P-Mo-W катализаторов с различным содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в носителе (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, соотношение Mo:W=1:1). Предшественниками активной фазы являлись гетерополикислоты H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O и H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O, а также цитрат никеля. Для образцов проведено исследование поверхности сульфидной фазы методами ПЭМ ВР и РФЭС, определена их каталитическая активность в реакции гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина. Методом РФЭС показано, что соотношения частиц Mo (Mo<sup>6+</sup>, MoSxOy, MoS<sub>2</sub>) значительно отклоняются для образцов с 0,5 и 1,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – наблюдается снижение доли частиц Mo<sup>6+</sup> при возрастании доли частиц MoSxOy, а для частиц W наблюдается линейное увеличение доли WS<sub>2</sub> (с 15,3 до 35,0 %) с увеличением содержания фосфора при соответствующем снижении доли частиц W<sup>6+</sup> (с 78,8 до 57,1 %). Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Ключевые слова:** гидродесульфуризация, гидрирование, Ni-P-Mo-W катализаторы, P-модифицированные носители.

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF QUATERNARY P-Ni-MO-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS ON THE BASE OF DIFFERENT P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CONTENT MODIFIED SUPPORT ON THEIR CATALYTIC ACTIVITY

P. S. Solmanov, N. M. Maksimov, N. N. Tomina, A. A. Pimerzin

*The series of Ni-P-Mo-W catalysts with different contents of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a carrier (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents were 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 wt. %; Mo/W=1/1 mol.) was synthesized. The H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O heteropolyacids and nickel citrate were the precursors of the active phase. The morphology and surface of the sulphide phase was studied by the methods of HRTEM and XPS. The catalytic properties of the samples in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrogenation of naphthalene reactions were determined. The XPS method showed that the ratios of different Mo forms (Mo<sup>6+</sup>, MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MoS<sub>2</sub>) deviate significantly for samples with 0,5 and 1,0 wt % of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The decrease in the proportion of Mo<sup>6+</sup> form is observed with increasing the proportion of MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> species. The linear increase in the proportion of WS<sub>2</sub> (from 15,3 to 35,0 %) is observed for W species with an increase in the phosphorus content, accompanied by corresponding decrease in the fraction of W<sup>6+</sup> species (from 78,8 to 57,1 %). The change in the catalytic activity of the samples in the hydrogenolysis reaction of dibenzothiophene and the hydrogenation of naphthalene is extreme, with a maximum for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of 0,5–1,0 wt. %*

**Key words:** hydrodesulfurization, hydrogenation, Ni-P-Mo-W catalysts, P-modified carrier.

Одним из путей повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. В качестве модифицирующих добавок предложено множество разнообразных соединений различных элементов. Модифицирование носителя катализаторов гидроочистки преследует различные цели, например изменение кислотно-основных свойств каталитической системы. Увеличение или уменьшение общей, брэнстедовской 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]. Увеличение кислотности носителя приводит также к росту глубины протекания реакций гидродеазотирования [10, 11], гидрирования [5, 10, 12] и гидродесульфуризации [3, 12]. Один из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов – фосфор (до 10 масс. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [6–9]. Введение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приводило к увеличению дисперсности MoS<sub>2</sub>, что положительным образом влияло на каталитическую активность в реакциях гидродеазотирования (ГДА) и гидрирования [8, 9]. По наблюдениям авторов [9], введение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приводило к формированию многослойных пакетов MoS<sub>2</sub>, что повышало каталитическую активность в реакциях ГДС. Введение соединений

фосфора в оксид алюминия изменяет число ОН-групп поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, влияет на прочность связи носителя и предшественника активной фазы катализатора и, как следствие, на его активность. Большинство случаев использования модифицирующих добавок, в том числе фосфора, сочетаются с наиболее известными и часто используемыми соединениями-прекурсорами Mo(W)S<sub>2</sub> и Co(Ni)S – парамолибдатом (паравольфраматом) аммония и азотнокислыми солями Co и Ni.

Работы, в которых применяли бы модифицирование с одновременным использованием альтернативных предшественников активной фазы (например, гетерополикислот), практически отсутствуют. Это обуславливает актуальность исследований одновременного модифицирования и использования гетерополикислот (ГПК) в качестве предшественника активной фазы.

В работе, наиболее близкой к данной [13], представлена серия NiMoW/P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов (предшественники активной фазы – аммоний молибденовокислый, аммоний вольфрамовокислый и нитрат никеля), исследованных методами адсорбции азота, хемосорбции СО, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной Фурье-спектроскопии, XANES-спектроскопии. Исследования морфологии и химического состава поверхности сульфидных кластеров в работе [13] не выполнялись.

### Экспериментальная часть

Синтезирована серия NiPMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в носителе (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, соотношение Mo:W=1:1). Носитель γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был модифицирован фосфором путем пропитки раствором ортофосфорной кислоты (х. ч.) по влагоемкости с последующими сушкой при температурах 60, 80, 110 °С по 2 ч и прокаливанием при 550 °С в течение 2 ч. С использованием синтезированных носителей была приготовлена серия образцов катализаторов (содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 5 масс. % в расчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, табл. 1). Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором соединений–предшественников активных компонентов (Mo и Ni). Применяли следующие соединения активных компонентов: фосфорномолибденовая кислота H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O (х.ч.), H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O (х.ч.), карбонат никеля (ч.д.а.), комплексообразователь – лимонная кислота (х.ч.). Сушку приготовленных катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110 °С в течение 2 ч.

Для анализа катализаторов набором физико-химических методов было проведено сульфидирование катализаторов в H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S среде (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=30/70 об.) при температуре 500 °С в течение 2 часов. Контроль состава синтезированных катализаторов (Mo, W и Ni) был проведен с помощью EDX800HS рентгенофлуоресцентного анализатора.

Катализаторы анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Теснаі G2 20 с LaB<sub>6</sub> катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Снимки ПЭМ получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину частиц MoS<sub>2</sub> и число слоев в упаковке определяли, принимая в расчет не менее 400 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализаторов.

Таблица 1  
Состав синтезированных NiPMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторов

Катализатор	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% масс.) в носителе	Содержание (% масс.)		
		MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	NiO
NiMoW/P(0)	0,0	5,3	8,6	2,8
NiMoW/P(0.5)	0,5	5,3	8,5	2,8
NiMoW/P(1)	1,0	5,2	8,6	2,8
NiMoW/P(2)	2,0	5,3	8,6	2,9
NiMoW/P(5)	5,0	5,3	8,6	2,8

Используя ПЭМ изображения, можно получить основные геометрические характеристики активной фазы [14]. Расчет количества центров различной локализации на сульфидных кластерах производили по формулам:

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n} \quad \bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n} \quad n'_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}$$

$$M_e = (6n'_i - 12)\bar{N} \quad M_c = 6\bar{N}$$

$$M_T = (3n_i'^2 - 3n'_i + 1)\bar{N} \quad f_e, \% = 100 \times \frac{M_e}{M_T}$$

$$f_c, \% = 100 \times \frac{M_c}{M_T} \quad f = \frac{f_e}{f_c},$$

где  $\bar{L}$  – средняя длина слоя NiMo(W)S<sub>2</sub>;  $n$  – общее число слоев;  $l_i$  – длина  $i$ -того слоя;  $\bar{N}$  – среднее число слоев в упаковке;  $n_i$  – число слоев в  $N_i$  упаковке;  $n'_i$  – число атомов Mo на одной стороне слоя;  $M_e$  – число реберных атомов Mo(W) (реберных центров);  $M_c$  – число угловых атомов Mo(W) (угловых центров);  $M_T$  – общее число атомов Mo(W) в слое;  $f_e$  – доля атомов Mo(W) в реберных центрах;  $f_c$  – доля атомов Mo(W) в угловых центрах;  $f$  – отношение  $f_e$  к  $f_c$ .

В предположении, что плиты Mo(W)S<sub>2</sub> имеют строгую гексагональную структуру [14], средняя доля атомов Mo(W) в Mo(W)S<sub>2</sub> ребрах поверхности (D) рассчитывалась для определения дисперсности NiMoWS. Данный подход использовался ранее для изучения промотированной NiMoWS активной фазы. NiMoWS дисперсность (D) рассчитывалась путем деления суммы количества реберных (Mo(W)<sub>e</sub>), и угловых атомов (Mo(W)<sub>c</sub>), к общему количеству атомов (Mo(W)<sub>T</sub>), рассчитанных с учетом размеров плит, рассчитанных по ПЭМ-изображениям:

$$D = \frac{(Mo+W)_e + (Mo+W)_c}{(Mo+W)_T}$$

где (Mo+W)<sub>e</sub> – число реберных атомов Mo(W) (реберных центров); (Mo+W)<sub>c</sub> – число угловых атомов Mo(W) (угловых центров); (Mo+W)<sub>T</sub> – общее число атомов Mo(W) в слое.

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlK<sub>α</sub> (hν=1486,6 эВ). Шкала энергий связи (Есв) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4f7/2 (84,0 эВ) и Cu2p3/2 (932,67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникаю-

щий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался 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 состав частиц на поверхности катализаторов. С помощью программы CasaXPS (Version 2.3.16) выполнена деконволюция РФЭ-спектров (вычитание фона с использованием метода Ширли, аппроксимация линий функциями Гаусса (30 %) и Лоренца (70 %)) для расчета содержания Ni, Mo и W частиц. Для каждого металла фотоэлектронный спектр был разложен на главный пик и сателлиты, энергия связи, ширина пика на половине высоте и относительная площадь которых математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика. Разложение выполняли с учетом параметров, установленных ранее в работах [15, 16], и анализов отдельных оксидных и сульфидных монометаллических катализаторов [17, 18]. Для всех сульфидированных образцов катализаторов были рассчитаны относительные концентрации частиц Ni<sup>2+</sup>, NiS, NiMoWS, Mo<sup>6+</sup>, MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MoS<sub>2</sub>, W<sup>6+</sup>, WS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, WS<sub>2</sub>.

Разложение спектров позволяет определить относительное содержание частиц по формуле:

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

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 частиц: Ni<sup>2+</sup>, NiS, NiMoWS, Mo<sup>6+</sup>, MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MoS<sub>2</sub> и W<sup>6+</sup>, WS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, WS<sub>2</sub> для всех сульфидированных катализаторов. Например, относительное содержание Ni в частицах NiMoWS фазы вычисляли по формуле:

$$[NiMoWS](\%) = \frac{A_{NiMoWS}}{A_{NiMoWS} + A_{NiS} + A_{Ni^{2+}}} \cdot 100,$$

где  $A_X$  – площадь пика частицы X.

Эффективное содержание Ni в частицах NiMoWS вычисляли по формуле:

$$C_{NiMoWS} = [NiMoWS] \cdot C(Ni)_T,$$

где  $C(Ni)_T$  – эффективное содержание атомов никеля на поверхности катализатора, определенное методом РФЭС (% масс.).

Степень декорирования никелем частиц активной фазы рассчитывали:

$$\left( \frac{Ni}{Mo+W} \right)_{a.f.} = \frac{C_{NiMoWS}}{C_{MoS_2} + C_{WS_2}},$$

где  $C_X$  – абсолютная концентрация Ni (Mo, W) в (Ni) MoWS, MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> частицах, (% ат.).

Ni/(Mo+W) отношение на ребрах частиц активной фазы NiMoWS рассчитывали по формуле:

$$\left( \frac{Ni}{Mo+W} \right)_p = \frac{(Ni / (Mo+W))_{a.f.}}{D},$$

где  $D$  – дисперсность активной фазы, рассчитанная методом ПЭМ ВР.

Проведено определение каталитической активности синтезированных образцов на микропроточной лабораторной установке при следующих параметрах:  $t=275$  °C, 300 °C, ОСПС=60 ч<sup>-1</sup>, P=3,0 МПа, H<sub>2</sub>/сырье=300/1. Перед испытанием катализаторы были отсульфидированы в токе H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> при давлении 0,2 МПа в течение 2 ч при температуре 500 °C. В качестве модельных смесей использованы: 1) ДБТ (0,3 % масс.) в толуоле (МС-1); 2) ДБТ (0,3 % масс.), нафталин (1,5 % масс.), хинолин (0,5 % масс.) (МС-2). Содержание модельных соединений (нафталина, ДБТ) и продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000 (детектор ПИД, колонка из плавленого кварца с привитой фазой ZB-1, размеры колонки 30–0,00025 м, газ-носитель гелий).

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

$$k_{HDS}^{DBT} = W \ln \frac{C_0}{C}$$

где  $W$  – объемная скорость подачи сырья, ч<sup>-1</sup>,  $C_0$  – концентрация ДБТ в сырье,  $C$  – концентрация ДБТ в продуктах реакции, % масс.

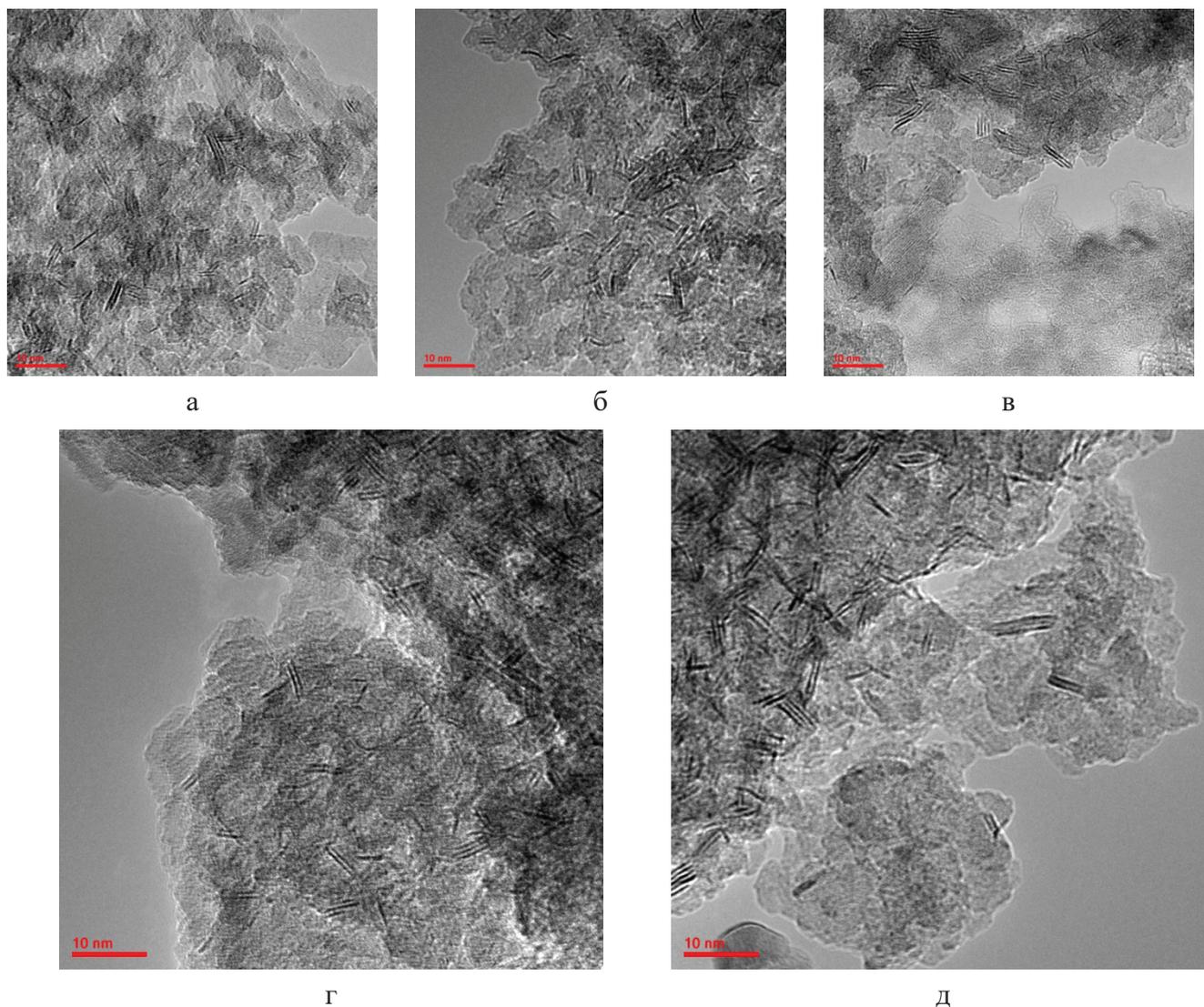
Константа скорости псевдо-первого порядка ГИД нафталина была рассчитана по выражению:

$$k_{HYD} = W \ln \frac{C_0}{C}$$

где  $W$  – объемная скорость подачи сырья, ч<sup>-1</sup>,  $C_0$  – концентрация нафталина в сырье,  $C$  – концентрация нафталина в продуктах реакции, % масс.

## Результаты и обсуждение

ПЭМ-изображения пяти сульфидированных NiMoW/P(0), NiMoW/P(0,5), NiMoW/P(1), NiMoW/P(2), NiMoW/P(5) катализаторов представлены на рисунке 1.



**Рис. 1. ПЭМ-изображения сульфидных катализаторов:**  
 (а) NiMoW/P(0), (б) NiMoW/P(0,5), (в) NiMoW/P(1), (г) NiMoW/P(2), (д) NiMoW/P(5)

Таблица 2

**Морфологические характеристики активной фазы NiPMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов**

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % масс	Средняя длина плит (нм)	Среднее число упаковок	f <sub>c</sub>	f <sub>c</sub>	f <sub>c</sub> /f <sub>c</sub>	Дисперсность NiMoWS
0,0	3,8	2,0	25,2	5,7	4,4	0,31
0,5	4,0	2,0	24,1	5,0	4,8	0,29
1,0	3,2	2,1	27,8	7,8	3,5	0,36
2,0	3,1	2,2	28,4	8,5	3,3	0,37
5,0	4,8	2,3	21,5	3,6	5,9	0,25

Методом ПЭМ ВР определена длина плит Ni-MoWS активной фазы, которая изменяется от 3,1 до 4,8 нм, среднее число слоев в ассоциатах Ni-MoWS возрастает с 2,0 до 2,3 при увеличении содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 5 % масс. (табл. 2).

Образец, содержащий 5,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> характеризуется наименьшей дисперсностью NiMoWS, равной 0,25. Образцы с содержанием фосфора в носителе 1,0 и 2,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> характеризуется наибольшей дисперсностью (0,36–0,37).

Частицы Ni, Mo и W на поверхности сульфидных образцов количественно были определены методом РФЭС. Область спектра Ni 2p<sub>3/2</sub> содержит 3 пика с их соответствующими сателлитами. Пик с E<sub>св</sub>=854,4 эВ соответствует никелю в частицах NiMoWS. Сигналы при 853,3 и 857,0 эВ относятся к сульфиду никеля NiS и Ni<sup>2+</sup> в оксидном окружении. Спектр Mo 3d содержит три дублета: (1) Mo 3d<sub>5/2</sub> и 3d<sub>3/2</sub> дублет с E<sub>св</sub>=229,2 и 232,0 эВ соответственно, относящийся к Mo<sup>4+</sup> частицам в MoS<sub>2</sub> фазе, (2) дублет с E<sub>св</sub>=230,0 и 233,2 эВ, характерный для Mo<sup>5+</sup> частиц MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и (3) дублет с E<sub>св</sub>=232,4 и 235,3 эВ, соотносящийся с частицами Mo<sup>6+</sup> оксида молибдена. Спектр W 4f содержит три дублета: (1) W 4f<sub>7/2</sub> и 4f<sub>5/2</sub> дублет с E<sub>св</sub>=32,6

и 34,7 эВ соответственно, относящийся к W<sup>4+</sup> частицам в WS<sub>2</sub> фазе, (2) дублет с E<sub>св</sub>=33,6 и 35,6 эВ, характерный для W<sup>5+</sup> частиц WS<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и (3) дублет с E<sub>св</sub>=36,3 и 38,4 эВ, соотносящийся с частицами W<sup>6+</sup> оксида вольфрама [18]. Энергии связи (эВ) различных Ni, Mo и W частиц приведены в таблице 3.

Относительные концентрации частиц Ni, Mo и W, рассчитанные на основе деконволюции РФЭС спектров сульфидных PNiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, представлены в таблице 4.

Увеличение содержания фосфора в носителе незначительно влияет на изменение соотношения частиц Ni (Ni<sup>2+</sup>, NiS, NiMoWS), за исключением снижения доли частиц NiWS до 23 % и, соответственно, возрастания доли частиц NiS до 63 % для образца с содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в носителе 5,0 % масс. Соотношения частиц Mo (Mo<sup>6+</sup>, MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MoS<sub>2</sub>) значительно отклоняются для образцов с 0,5 и 1,0 % масс. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – наблюдается снижение доли частиц Mo<sup>6+</sup> при возрастании доли частиц MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, а для частиц W наблюдается линейное увеличение доли WS<sub>2</sub> (с 15,3 до 35,0 %) с увеличением содержания фосфора при соответствующем снижении доли частиц W<sup>6+</sup> (с 78,8 до 57,1 %).

Таблица 3

Энергии связи (эВ) различных Ni, Mo и W частиц на поверхности сульфидированных PNiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в носителе, % масс.	Ni 2p <sub>3/2</sub>			Mo 3d <sub>5/2</sub>			W 4f <sub>7/2</sub>		
	NiMoWS	NiS	Ni <sup>2+</sup>	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Mo <sup>6+</sup>	WS <sub>2</sub>	WS <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	W <sup>6+</sup>
0,0	854,4	853,3	857,1	229,2	230,2	232,5	32,6	33,6	36,2
0,5	854,3	853,2	857,0	229,1	230,0	232,4	32,6	33,6	36,2
1,0	854,0	852,9	856,7	229,1	229,9	232,2	32,6	33,6	36,3
2,0	854,5	853,4	857,2	229,3	230,5	232,8	32,8	33,8	36,4
5,0	854,4	853,3	857,1	229,2	230,5	232,7	32,6	33,6	36,3

Таблица 4

Доли различных Ni, Mo и W частиц на поверхности сульфидированных PNiMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % масс.	Ni, % масс.			Mo, % масс.			W, % масс.		
	NiMoWS	NiS	Ni <sup>2+</sup>	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Mo <sup>6+</sup>	WS <sub>2</sub>	WS <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	W <sup>6+</sup>
0,0	31	52	17	66	17	17	15	3	79
0,5	33	56	11	54	30	16	23	3	71
1,0	31	58	11	62	22	16	24	5	68
2,0	35	52	13	68	16	16	29	5	63
5,0	23	63	14	68	16	16	35	5	57

Увеличение содержания  $P_2O_5$  в носителе не приводит к заметным изменениям  $(Ni/(Mo+W))_p$  (за исключением образца с содержанием  $P_2O_5$  0,5 % масс.), зависимость  $(Ni/(Mo+W))_{a.ф.}$  от содержания фосфора в носителе носит характер экстремальной (табл. 5).

Таблица 5

Степень декорирования никелем частиц активной фазы и  $Ni/(Mo+W)$  отношение на ребрах частиц активной фазы  $PNiMoW$  для  $PNiMoW/Al_2O_3$  катализаторов

$P_2O_5, \% \text{ масс}$	$(Ni/(Mo+W))_{a.ф.}$	$(Ni/(Mo+W))_p$
0,0	0,24	0,77
0,5	0,31	1,08
1,0	0,27	0,75
2,0	0,28	0,76
5,0	0,21	0,82

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания  $P_2O_5$  (рис. 2а, 2б). Для реакций гидронолиза ДБТ (МС-1) при температуре 275 °С значения констант скоростей находятся в пределах 29,4–54,4  $ч^{-1}$  для различных катализаторов, 300 °С – 67,6–110,0  $ч^{-1}$ . Для реакции гидронолиза ДБТ в присутствии хинолина и нафталина (МС-2) при температуре 275 °С для различных образцов  $k_{ГДС}$  в пределах 29,9–49,8  $ч^{-1}$ , 300 °С – 24,9–51,1  $ч^{-1}$ . Для гидрирования нафталина  $k_{Гид}$  изменяется от 1,09 до 2,20 при температуре 275 °С и от 2,20 до 3,21 при температуре 300 °С.

Образец с содержанием  $P_2O_5$  в носителе 0,5 % масс. характеризуется наименьшим содержанием частиц  $MoS_2$  среди других образцов серии (табл. 4);  $Ni/(Mo+W)$  отношение на ребрах частиц активной фазы  $PNiMoW$  (1,08) значительно отличается от остальных образцов (0,75–0,82); каталитическая активность в случае использования модельных смесей значительно возрастает, а реального сырья – не изменяется или снижается ([19] для  $r NiMo$ , [13] для  $PNiMoW$  образцов).

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1 % содержания  $P_2O_5$ . При этом следует отметить, что для ранее проведенных испытаний определения каталитической активности  $PNiMo$ -содержащих образцов с различным содержанием фосфора для гидродесульфуризации серосодержащих соединений и гидри-

рования полициклических ароматических углеводородов вакуумного газойля, напротив, для содержания фосфора в катализаторе 0,5–1 % масс.  $P_2O_5$  наблюдался минимум каталитической активности. Вероятно, это может объясняться отсутствием/наличием высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов и азотсодержащих соединений. Известно, что адсорбция сераорганических соединений является конкурирующей с азоторганическими соединениями и ПАУ. При наличии малого числа центров адсорбции (для остаточной серы – льюисовские центры  $\pi$ -адсорбции) реакции ГДС протекают в незначительной степени, однако в меньшей степени подавляются реакции с участием азоторганических соединений и ПАУ. Этим обусловлено наличие минимума активности в случае гидродесульфуризации вакуумного газойля.

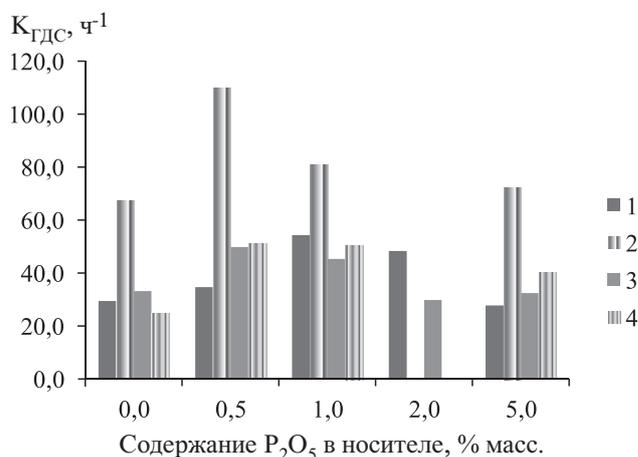


Рис. 2а. Зависимость между  $k_{ГДС}^{ДБТ}$  и содержанием  $P_2O_5$  в носителе для  $PNiMoW$  катализаторов  
1 – 275 °С, МС-1; 2 – 300 °С, МС-1; 3 – 275 °С, МС-2; 4 – 300 °С, МС-2

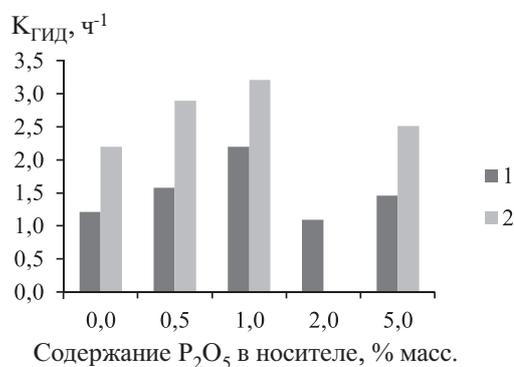


Рис. 2б. Зависимость между  $k_{Гид}$  нафталина и содержанием  $P_2O_5$  в носителе для  $PNiMoW$  катализаторов  
1 – 275 °С, МС-2; 2 – 300 °С, МС-2

Присутствие нафталина и хинолина практически не подавляет ГДС ДБТ при температуре 275 °С, при этом конверсии ДБТ в случае использования смеси ДБТ, нафталина и хинолина при температурах 275 °С и 300 °С близки между собой. Объяснение этого факта может быть следующее. Превращение хинолина при 275 °С происходит только в тетрагидрохинолин, ГДА проходит при более высокой температуре (при температуре 300 °С менее 1 % масс. Возможно, что адсорбция тетрагидрохинолина на центрах гидрирования приводит к затруднению рекомбинации водорода, который расходуется в реакции прямого обессеривания. Последующее увеличение температуры способствует рекомбинации активированного водорода, что выражается в снижении константы скорости реакции прямой десульфуризации. Этот температурный эффект спилловера водорода обнаружен ранее в [20]. Возможность образования  $\sigma$ -центров ГДС [21] маловероятна: адсорбция ДБТ будет стериически затруднена [22]. С одной стороны, повышение температуры приводит к увеличению ГДС, с другой стороны, низкая концентрация активированного водорода компенсирует этот эффект.

Таким образом, в работе установлена зависимость между концентрациями NiMoWS частиц и каталитической активностью в серии образцов катализаторов с различным содержанием фосфора в носителе. Показано, что для частиц W наблюдается линейное увеличение доли частиц WS<sub>2</sub> (с 15,3 до 35,0 %). Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

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.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60094 мол\_a\_дк.

## Литература

1. Usman U., Takaki M., Kubota T., Okamoto Y. Appl. Catal. A 286 (2005) 148–154.
2. Li G., Li W., Zhang M., Tao K. Appl. Catal. A 273 (2004) 233–238.
3. Saih Y., Segawa K. Catal. Today 86 (2003) 61–72.
4. Damyanova S., Dimitrov L., Petrov L., Grange P. Appl. Surf. Sci. 214 (2003) 68–74.
5. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., Kotlyar L. Appl. Catal. A 294 (2005) 80–91.
6. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. J. Mol. Catal. 234 (2005) 169–179.
7. Huirache-Acuna R., Pawelec B., Rivera-Munoz E., Nava R., Espino J., Fierro J.L.G. Appl. Catal. B 92 (2009) 168–184.
8. Liu Ch., Yu Y., Zhao H. Fuel Process. Technol. 86 (2004) 449–460.
9. Usman U., Yamamoto T., Kubota T., Okamoto Y. Appl. Catal. A 328 (2007) 219–225.
10. Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z. J. Chen, Appl. Catal. A. 301 (2006) 241–250.
11. Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K. Appl. Catal. A 279 (2005) 235–239.
12. Hedoire C.-E., Cadot E., Villain F., Davidson A., Lotus C., Breyse M. Appl. Catal. A 306 (2006) 165–174.
13. Sigurdson S., Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J. J. Mol. Catal. 291 (2008) 30–37.
14. Mingfeng L., Huifeng L., Feng J., Chu Y., Nie H. Catalysis Today. 149 (2010) 35–39.
15. Gandubert A.D., Legens C., Guillaume D., Rebours S., Payen E. Oil Gas Sci. Technol.-Rev. 62 (2007) 79–90.
16. Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P. Catal. Today. 130 (2008) 149–159.
17. Можяев А.В. «Катализаторы глубокой гидроочистки на основе Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-гетерополисоединений и органических комплексонатов Co (Ni)». // Дисс. канд. хим. наук. ИОХ РАН. Москва; 2012; 173.
18. Никульшин П.А. «Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей». // Дисс. док. хим. наук. ИОХ РАН. Москва; 2015; 476.
19. Tomina N.N., Maximov N.M., Solmanov P.S., Zanozina I.I., Pimerzin A.A. Petroleum Chemistry 56 (2016) 753–760.
20. Villarroel M., Baeza P., Gracia F., Escalona N., Avila P., Gil-Liambias F.J. Appl. Catal. A 364 (2009) 75–79.
21. Salnikov V.A., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A. Petroleum Chemistry 53 (2013) 233–244.
22. Egorova M., Prins R. J. Catal. 241 (2006) 162–172.