



## ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРУЕМЫХ АЛЮМО-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Умарова М.Б.

Турабжанова С.

Абдумаликова Х.Б.

Ташкентский Химико Технологический институт

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15523840>

**Ключевые слова:** катализатор гидроочистки, гидрогенолиз сернистого соединения, гидрирующая активность.

Изучение функциональных свойств катализаторов имеет большое значение для направленного синтеза активных и селективных катализаторов. Для обеспечения высокой селективности в процессе гидроочистки необходимо создание катализаторов с оптимальным сочетанием гидрирующей, изомеризующей и расщепляющей активностью. Одним из путей, определяющих возможности создания катализаторов характеризующихся, определенными свойствами является, изучение химизма превращения сырья на них в зависимости от способа синтеза, их состава и условий активации при заданных параметрах проведения химического процесса. Активность, селективность и стабильность катализаторов гидроочистки зависят от способа приготовления, химического состава, температуры термической активации и способа ввода катализатора в процесс.

В нашей научной работе, направленной, на создание высокоэффективного катализатора гидроочистки дистиллятного сырья, для исследования функциональных свойства синтезируемых катализаторов в режиме гидроочистки была применена модельная смесь бензол-тиофен (тиофена 0,05 масс. %), химизм каталитических превращений, которых в условиях гидрогенизационных процессов изучен достаточно широко [1-2]. Это позволило по составу продуктов превращения исходного сырья надежно судить об активности синтезируемых катализаторов в различных реакциях, протекающих при гидропереработке.

Активность катализаторов в реакциях гидрирования, гидрогенолиза сернистого соединения, изомеризации и расщепления в условиях процесса исследовали на проточной установке при постоянных технологических параметрах: температура 360°C, давление 5,0 МПа, объемная скорость сырья 1,5 час<sup>-1</sup>, соотношение водород: сырье 800 об./об., продолжительность опыта 12 час., загрузка катализаторов (зерно 0,4 – 0,5 мм) 10 см<sup>3</sup>. Анализ сырья и катализаторов проводили хроматографическим методом. Гидрирующую активность катализатора оценивали по отношению суммы количеств продуктов гидрирования и расщепления к количеству не превращенного бензола, изомеризующую активность – по отношению суммы количеств метилциклопентана и продуктов расщепления к количеству циклогексана, расщепляющую активность – по отношению количества продуктов расщепления к количеству метилциклопентана. [1]

Активность в реакции гидрогенолиза тиофена оценивали по остаточному содержанию тиофеновой серы в катализате, определяемой фотоколориметрическим методом.

В ходе исследования осуществляли сопоставление функциональных свойств

катализаторов с их физико-химическими характеристиками: фазовым составом поверхностных фаз, определяемым дериватографическим методом, удельной поверхностью, кислотностью, определяемой методом высокотемпературной адсорбции пиридина и спектром кислотности, которого оценивали по величине энергии активации десорбции пиридина.

Известно, что наибольшей активностью обладают катализаторы, состав которых входят металлы и их соединения в состоянии низших валентностей [1]. Перевод окислов металла из высшего валентного состояния в низшее зачастую уменьшает активную поверхность катализатора, что должно приводить к уменьшению его активности. Так, предварительная термическая обработка алюмо-никель-молибденового катализатора в среде водорода при температуре 500°C уменьшает активную поверхность никеля и молибдена. Однако, предварительное восстановление катализатора приводит к увеличению гидрирующей активности и снижает коксообразование, а следовательно увеличивает стабильность катализатора и время межрегенерационного пробега. С другой стороны, предварительное восстановление и последующее осернение Al-Ni-Mo катализатора повышает его механическую прочность. Отсюда следует, что окончательного представления катализатора на стадии его активации нет. По этому часть исследований мы проводили на катализаторах, предварительно восстановленных в токе водорода.

При исследовании системы NiO-MoO<sub>3</sub> показано, что оптимальная температура, при которой образуется максимальная поверхность активной фазы, составляет 500°C [82]. По этому в наших исследованиях были приняты температуры восстановления 500 и 600°C.

В табл.1. приведены сопоставительные данные по активности бинарных композиций NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (БФ-1) и MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (БФ-5) входящих в состав алюмо-никель-молибденового катализатора (БФ-2), синтезированного по традиционной прописи. Активность исследовали в процессе гидроочистки модельной смеси бензол-тиофен. В таблице приведены данные в конце 12 часового цикла испытания. Образцы катализаторов получали соосаждением гидроокиси алюминия с водными растворами солей азотнокислого никеля и парамолибдата аммония, сушки при температуре 140°C в течение 4 часов и последующего прокаливания при температуре 600°C в атмосфере воздуха в течение 10 часов. Перед опытами катализаторы восстанавливали в токе водорода в течение 6 часов при температурах 500 и 600°C. Данные табл. 1. показывают, что для обр. БФ-1 (NiO – 4,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 96,0%) характерна только гидрирующая активность, которая быстро падает в первые часы работы и в конце цикла составляет лишь незначительную величину. Образец БФ-5 (MoO<sub>3</sub> – 12,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 87,5%) после предварительного восстановления проявляет активность в реакциях гидрирования и гидрогенолиза тиофена. Однако активность катализатора в реакции гидрирования быстро падает и через 12 часов и составляет 4,5% - 5,5%. Высокую активность в реакции гидрогенолиза тиофена проявляет образец БФ-5 без предварительного восстановления, (табл.1.) причем с увеличением продолжительности опыта его гидрирующая активность возрастает (рис.1.).

### Таблица. 1.

**Изменение состава катализата на разных катализаторах в зависимости от**

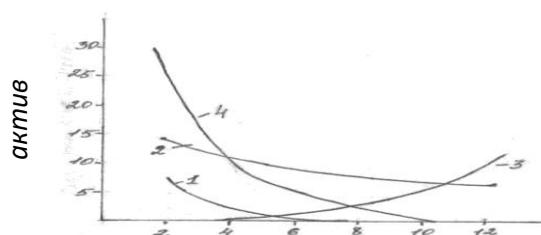
## температуры восстановления.

Показатели	Обр. БФ-1	Обр. БФ-5	Обр. БФ-5	Обр. БФ-2	Обр. БФ-2	Обр. БФ-5
Температура при прокаливания, °С	600	600	600	600	600	550
Среда прокаливания	воздух	воздух	воздух	воздух	воздух	воздух
Температура восстановления, °С	600	500	600	500	600	600
Состав катализата в, %						
C <sub>4</sub>	-	-	-	0,04	0,44	0,04
C <sub>5</sub>	-	-	-	0,12	1,96	0,04
C <sub>6</sub>	-	-	-	0,72	4,17	0,04
МЦП	-	0,20	0,1	2,38	3,19	0,06
ЦГ	0,98	5,41	4,5	96,21	86,67	39,4
МЦГ	-	-	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	99,02	94,39	95,4	0,54	0,57	60,5
Содержание серы в катализате, ppm	300	6	13	6	11	1
Отложения на катализаторе;						
Углерод, %	0,5	0,51	0,57	0,18	0,22	0,16
Сера, %	0,25	-	-	0,06	0,08	0,06
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	167	-	-	169	140	200

МЦП- метилциклопентан, ЦГ- циклогексан, МЦГ- метилциклогексан

Наибольшую активность и стабильность из трех рассматриваемых катализаторов проявляет обр. БФ-2 (NiO – 4,0; MoO<sub>3</sub> – 12,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 83,5%). На данном катализаторе наряду с реакциями гидрирования гидрогенолиза тиофена, протекают реакции изомеризации и расщепления (табл. 1.) При снижении температуры восстановления от 600 до 500°С увеличивается гидрирующая и уменьшается расщепляющая активность катализатора. Существенное влияние на активность катализатора оказывает среда, в которой проводили его прокаливание (воздух или азот при температуре 600°С в течение 10 часов). Установлено, что активность катализатора выше, после прокалики в токе воздуха (рис 1.).

а)



б)

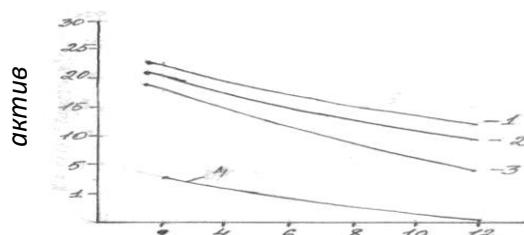


Рис.1. Изменение активности катализаторов в реакции гидрирования (а) и гидрогенолиза тиофена (б) 1-БФ-1 – прокален в воздухе

восстановлен 500°C; 2-БФ-5 – прокален в воздухе, восстановлен при температуре 500°C; 3- БФ-5 – прокален в воздухе, без восстановления; 4 –БФ-5 – прокален в азоте N<sub>2</sub>, восстановлен при температуре 500 °

Активность образцов катализаторов БФ-2 и БФ-5, восстановленных при температурах 500 и 600°C, с увеличением времени работы уменьшается в реакции гидрирования и увеличивается в реакции гидрогенолиза тиофена. Наибольшую активность в реакции гидрогенолиза тиофена, проявляет катализатор, восстановленный при температуре 500°C, по сравнению в катализатором, восстановленным при температуре 600°C.

Различия в активности можно объяснить, если рассмотреть возможную химическую природу поверхности катализаторов. Присутствующие всегда на поверхности окиси алюминия гидроксильные группы ведут себя как брэнстедовские кислотные центры . В процессе прокаливания при дегидратации из двух соседних ОН – групп образуется молекула воды, что создает дефицит электронов у одного из атомов алюминия, который ведет себя как льюисовский кислотный центр.

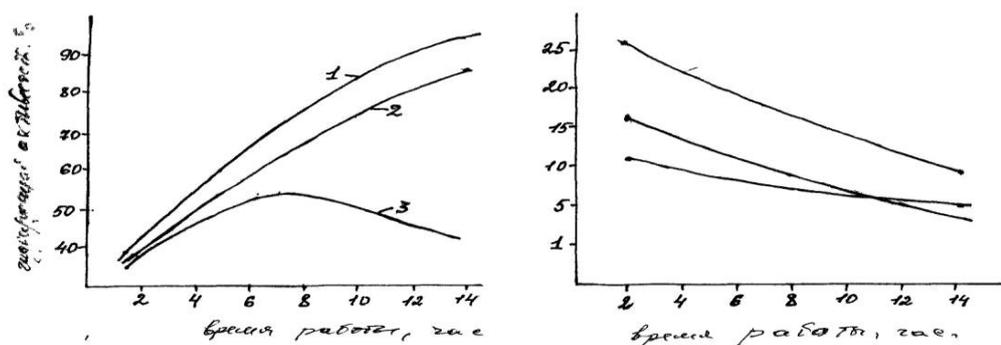
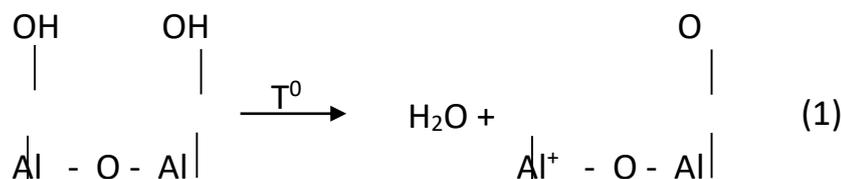


Рис. 2. Изменение активности в реакции гидрирования (а) и гидрогенолиза тиофена (б) БФ-2 – прокален в воздухе восстановлен 500°C; БФ-2 – прокален в воздухе, восстановлен 600°C; БФ-2 – прокален в азоте, восстановлен 500°C.

Схематически это может быть представлено следующим образом:

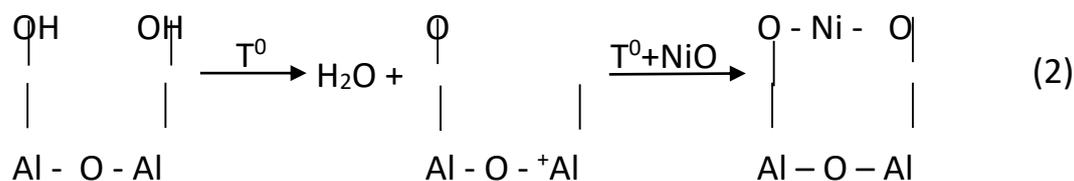


Результаты определения кислотности окиси алюминия, прокаленной при температуре 600°C (табл. 2.), показывают, что основная часть пиридина десорбируется с поверхности образца с энергией активации 10-12 ккал/моль и только небольшое количество пиридина (0,016 ммоль/г), остающееся на поверхности после десорбции при температуре 350°C, характеризуется силой связи выше 30 ккал/моль и обусловлено сильными кислотными центрами. Наличие сильных кислотных центров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вероятно связано с наличием сульфат-ионов, являющихся примесью окиси алюминия . Следовательно, на поверхности окиси алюминия преобладают слабые кислотные центры.

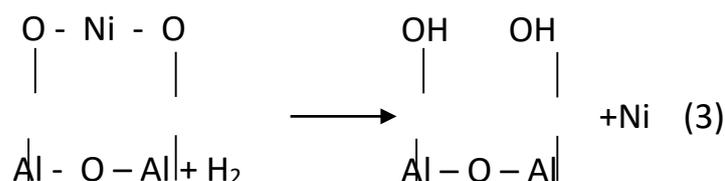
Образец катализатора БФ-1 (NiO – 4.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 96,0%), полученный

соосаждением, после сушки и прокаливания, по данным дериватографического анализа имеет в своем составе твердый раствор  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

На поверхности возможно образование центров по следующей схеме:



Протекание реакции (2) должно привести к ослаблению кислотности катализатора по сравнению с окисью алюминия. Однако при введении никеля количество сильных центров увеличивается (табл.2.). Повышение кислотности образец БФ-1, очевидно, связано с тем, что при прокаливании в основном образует твердый раствор  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором никель находится в октаэдрической или тетраэдрической координации, заполняя вакансии в дефектной шпинельной структуре окиси алюминия, что приводит к усилению электронно-акцепторных свойств катализатора, а следовательно и увеличению кислотности. При восстановлении катализатора в среде водорода в поверхностном слое происходит восстановление никеля по схеме:



Одновременно регенерируются бренстедовские слабые кислотные центры, при этом кислотность катализатора уменьшается (табл.2.). Восстановление и последующее осернение никеля на алюмосиликатном носителе приводит к восстановлению кислотности до значения кислотности алюмосиликата без никеля.

### Таблица 2.

**Зависимость кислотности и активности соосажденных катализаторов от химического состава.**

Катализатор	Кислотность, моль/г	Спектр кислотных центров, ккал/моль	Идентифицирующая активность, %	Измеряющая активность, %	Расщепляющая активность, %	Конверсия тиюфена, %
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,016	30 10,9 11,9	-	-	-	-
БФ-1	0,036	30 6,2	0,009	-	-	40,0
БФ -1 восстановлен	0,009	30 9,7	0,097	0,024	-	96,5

500°C						
БФ-5	0,12	30	0,097	0,024	-	96,5

Сопоставляя данные по активности и кислотности катализатора БФ-1 можно сделать вывод, что только небольшая часть Ni может находиться в свободном состоянии, который участвует в реакции гидрирования бензола, причем гидрирующая активность никеля падает при осернение его серой сырьем. Предположение о том, что никель занимает свободные вакансии в дефектной структуре окиси алюминия подтверждается данными исследований глубины осернения катализаторов. Осернение проводили в токе сероводорода при температуре 380°C. Количество серы на восстановленном и не восстановленном образцах катализаторах БФ-1 одинакова/ и значительно меньше стехиометрического (2,4 вес, % в расчете на NiS) (рис.3). Низкая активность катализатора, устойчивость к восстановлению и осернению говорят о том, что никель, находящийся в тетраэдрической или октаэдрической координации в твердом растворе NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, каталитически неактивен в реакциях гидрирование и гидрогенолиза тиофена. По данным дериватографического исследования (рис.4.) при соосаждении гидроокиси алюминия с парамолибдатом аммония и последующей прокалке образуется твердый раствор MoO<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который как видно из табл.1 (обр. БФ-5), проявляет достаточно высокую активность в реакции гидрогенолиза тиофена. Данные дериватографического исследования также показывают, что при прокалке обр. БФ-5 в среде азота концентрация MoO<sub>3</sub> в указанной Mo – содержащей фазе в катализаторе уменьшается по сравнению с прокалкой на воздухе, при этом снижается и активность в реакции гидрогенолиза тиофена. Следовательно, активность катализатора в указанной реакции находится в прямой зависимости от концентрации MoO<sub>3</sub> в твердом растворе. Интенсивное снижение гидрирующей активности первые часы работы, очевидно, объясняется сульфидированием гидрирующей фазы в катализаторе, который в данных условиях может, является молибден в состоянии низшей валентности и не входящий в указанную фазу твердого раствора. В работе [83], посвященной исследованию поверхности алюмомолибденового и алюмоникель-молибденового катализаторов, установлено, что окись алюминия с нанесенным молибденом как в присутствии никеля, что так и в отсутствие его, имеет на поверхности кислотные центры Бренстеда и Льюиса, определяемые по адсорбции пиридина ИК – спектроскопическим методом. Из результатов исследований вытекает, что Mo на поверхности окиси алюминия находится частично в тетраэдрической, а частично в октаэдрической координации. Молибден в тетраэдрической координации должен быть более активен, чем в октаэдрической, так как в этом случае сера при осернении должна расширять координационную сферу молибдена, то есть присоединение серы к молибдену предпочтительнее, чем замещение оксидных ионов. Вследствие этого содержание серы в осерненном катализаторе меньше, чем должно быть из расчета MoS<sub>2</sub> или даже MoS<sub>3</sub>. В процессе предварительного осернения или при осернении в реакции гидрообессеривания Ni и Mo остаются связанными с окисью алюминия через кислородные мостики; осернение катализатора протекает за счет присоединения серы к MoO<sub>4</sub>, одновременно возможно замещение одного –двух мостиковых ионов кислорода, связывающих Ni и Mo в алюмо-никель-молибденовых катализаторах. Результаты, полученные нами при исследовании восстановления и

осернения катализаторов NiO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на наш взгляд, близки к описанной модели. Низкая степень восстанавливаемости говорит о том, что связи Ni-O и Mo-O очень прочны за счет мостиковых образований Ni-O-Al и Mo-O-Al, осернение действительно протекает по типу присоединения серы к MoO<sub>4</sub> или частично в результате замещения оксидных ионов в MoO<sub>6</sub> так как при осернении не достигается стехиометрическая концентрация серы в расчете на MoS<sub>3</sub> (8,5% S)

### Использованные литературы:

1. К.Г.Каримов, М.В.Умарова. Учебник по катализу нефтегазовой промышленности. Издательство "Тафаккур". Ташкент-2020, с. 112.
2. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ (Chemical Kinetics and Catalysis). М. МГУ. 2001, 551с.

