

УДК 544.47

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА
АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В
ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАК-
ЦИИ**

А. А. Порсин¹, А. Л. Нуждин¹, Г. А. Бухтиярова^{1,2}

¹- Институт катализа СО РАН имени Г. К. Борескова

²- Новосибирский национальный исследовательский государственный уни-
верситет (НГУ)

г. Новосибирск

Сульфидные кобальт(никель)-молибденовые катализаторы широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности для гидрообессеривания нефтяных фракций. Согласно современным представлениям, активным компонентом катализаторов являются высокодисперсные частицы MoS_2 , на боковых гранях которых локализованы атомы кобальта или никеля. Каталитически активная фаза образуется в результате сульфидирования оксидного предшественника, который получают пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водными растворами, содержащими одновременно соединения кобальта (или никеля) и молибдена. Постоянное увеличение спроса на экологически чистые моторные топлива вследствие ужесточения требований по остаточному содержанию серы стимулирует повышенный интерес к разработке и внедрению более эффективных катализаторов гидроочистки [1–5].

Для повышения активности сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания прибегают к различным приемам, в частности, для их приготовления используют пропиточные растворы, содержащие различные гликоли, такие как этиленгликоль [2–4], диэтиленгликоль [4], триэтиленгликоль [2, 4, 5] и полиэтиленгликоль [1, 6]. Было высказано предположение, что молекулы гликолей препятствуют взаимодействию между нанесёнными соединениями и оксидом алюминия, что способствует формированию оксидного прекурсора с высоким отношением $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$. В результате чего большое количество атомов Co (или Ni) способно промотировать частицы MoS_2 , образующиеся в ходе сульфидирования [2, 3, 5]. В настоящей работе проведено исследование влияния добавок диэтиленгликоля (ДЭГ) на активность сульфидных катализаторов $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ).

Для приготовления катализаторов использовали гранулы γ - Al_2O_3 , процедура приготовления которых была описана ранее [7]. Катализаторы готовили пропиткой гранул носителя раствором, содержащим соединения Ni, Mo, P [2, 3]. Для приготовления пропиточного раствора в качестве исходных соединений использовали оксид молибдена MoO_3 (“ч”, Вектон), ортофосфорную кислоту H_3PO_4 (“ос.ч”, Вектон), гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Acros Organics), а также диэтиленгликоль (99%, Acros Organics). После пропитки образцы высушивали при 110 °С в течение 4 часов. Перечень катализаторов и их химический состав приведены в таблице 1.

Таблица 1. Перечень и химический состав катализаторов

Катализатор	Содержание элементов, мас. %*		
	Mo	Ni	P
$\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13,4	3,4	2,0
$\text{NiMoP-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13,2	3,5	1,6

* Концентрацию компонентов в образцах определяли после прокаливания при температуре 550 °С в течение 4-х часов.

Химический анализ катализаторов выполнен методом атомно-адсорбционной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре “Optima 4300 DV” (Perkin Elmer). Образцы в сульфидном состоянии исследовали с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL), средний размер определяли по результатам обработки не менее 300 сульфидных частиц.

Тестирование катализаторов проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром 16 мм и длиной 570 мм, как описано в работе [7]. Гранулы катализатора длиной 4–5 мм и общим объемом 10 мл загружали в реактор, разбавляя его мелкими частицами карбида кремния (фракция 0,1–0,25 мм) в соотношении 1:2. Катализатор сульфидировали прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 0,6 мас. % серы в виде диметилдисульфида. В качестве исходного сырья использовали ПДФ, содержащую 0,88 мас. % S, 110 ppm N и 28,0 мас. % ароматических соединений (19,2 мас. % моно-, 7,1 мас. % ди- и 1,7 мас. % полиароматики). Каталитические эксперименты выполняли при температуре 330 или 340 °С, давлении водорода 3,5 МПа, объемном соотношении водород/сырье 300 и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Длительность каждого эксперимента составляла 12 часов, остаточное содержание серы оценивали на основании среднего результата анализа трех проб, отобранных через 10, 11 и 12 часов после начала соответствующего этапа испытаний. Общее содержание серы в сырье и продуктах гидроочистки измеряли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора Lab-X 3500SCL (Oxford Instrument), а в случае гидрогенизаторов, содержащих менее 100 ppm S, с помощью анализатора ANTEK 9000NS (Antek Instruments L.P.).

Мерой активности катализатора в реакции гидрообессеривания служила константа скорости реакции k , рассчитанная по уравнению реакции псевдопервого порядка:

$$\frac{k(n-1)}{W} = \frac{1}{[S]^{n-1}} - \frac{1}{[S_0]^{n-1}}$$

где W – объемная скорость подачи сырья в (м^3 сырья / (м^3 катализатора $\times$ мин)), $[S]$ и $[S_0]$ – содержание серы в гидрогенизате и исходном сырье соответственно в мас.%, $n = 1,6$ [7].

Приготовленные катализаторы содержали примерно одинаковое количество Mo при мольном соотношении Ni/Mo = 0,4 (Таблица 1). Электронно-микроскопические снимки (ПЭМ) сульфидированных образцов катализаторов Ni-MoP/Al₂O₃ и NiMoP-ДЭГ/Al₂O₃ приведены на рисунке 1. На поверхности катализаторов видны частицы, морфология которых типична для структуры дисульфида молибдена MoS₂. Средний размер частиц, установленный в результате статистической обработки снимков ПЭМ, составляет 5,0–5,6 нм. Таким образом, исследование образцов катализаторов в сульфидном состоянии методом ПЭМ показало, что использованные процедуры приготовления и сульфидирования катализаторов обеспечивают получение высокодисперсных NiMoS-наночастиц.

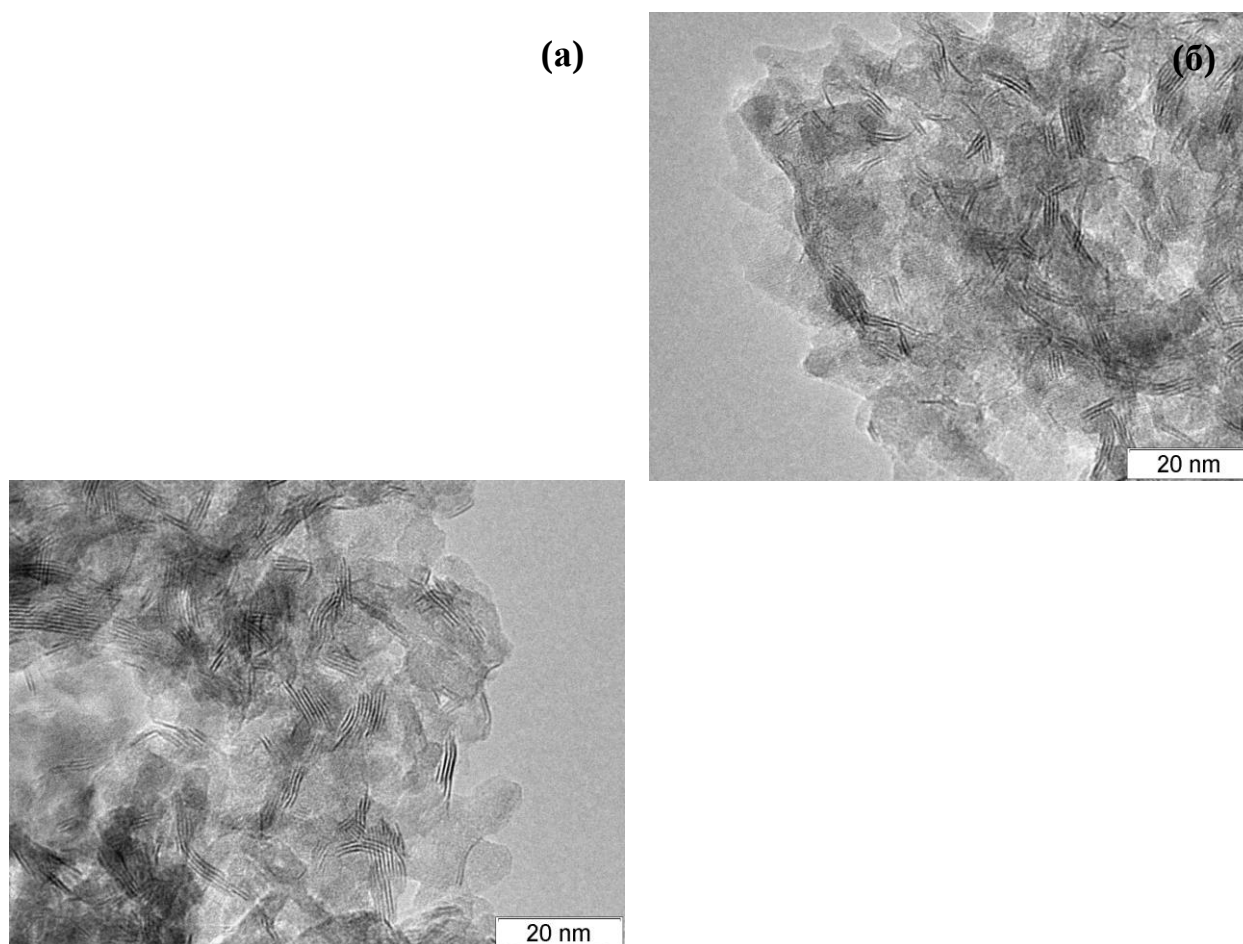


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки сульфидированных катализаторов: (а) – NiMoP/Al₂O₃, (б) – NiMoP-ДЭГ/Al₂O₃.

Сравнение каталитических свойств $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и NiMoP -ДЭГ/ Al_2O_3 проводили в реакции гидрообессеривания ПДФ. Результаты исследования влияния органической добавки на количество серы в продуктах гидроочистки приведены в таблице 2. Установлено, что катализатор, приготовленный в присутствии ДЭГ, демонстрирует в 2,7 раза более высокую активность. Наблюдаемая энергия активации для реакции гидрообессеривания ПДФ на катализаторах $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученная из уравнения Аррениуса в интервале температур 330–340 °С, составляет ~145 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетическом режиме.

Таблица 2. Каталитические свойства Ni-Mo катализаторов в реакции гидрообессеривания прямогонной дизельной фракции

Катализатор	T, °С	S, ppm	$k \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹ ppm ^{-0,6}
$\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	340	0,52
$\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	340	166	0,85
NiMoP -ДЭГ/ Al_2O_3	330	74	1,43
NiMoP -ДЭГ/ Al_2O_3	340	34	2,32

Таким образом, добавление диэтиленгликоля в пропиточный раствор приводит к увеличению активности сульфидных Ni-Mo катализаторов гидроочистки. Катализатор $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленный с использованием ДЭГ (ДЭГ/Мо = 0,75), примерно в 2,7 раза более активен в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, чем катализатор, полученный без органической добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.575.21.0128, уникальный идентификатор проекта – RFMEFI57517X0128.

Список литературы

1. *van Haandel L., Bremmer G. M., Hensen E. J. M., Weber Th.* The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/ Al_2O_3 hydrosulfurization catalysts // *Journal of Catalysis* – 2017. – N. 351. – P. 95-106.
2. *Nicosia D., Prins R.* The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts // *Journal of Catalysis* – 2005. – N. 229. – P. 424-438.
3. *Escobar J., Barrera M. C., Toledo J. A., Cortes-Jacome M. A., Angeles-Chavez C., Nunez S., Santes V., Gomez E., Diaz L., Romero E., Pacheco J. G.* Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/ Al_2O_3 HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2009. – N. 88. – P. 564-575.
4. *Pimerzin A., Mozhaev A., Varakin A., Maslakov K., Nikulshin P.* Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic

properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2017. – N. 205. – P. 93-103.

5. *Gutiérrez-Alejandre A., Laurrabaquio-Rosas G., Ramírez J., Busca G.* On the role of triethyleneglycol in the preparation of highly active Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: A spectroscopic study // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2015. – N. 166-167. – P. 560-567.

6. *Iwamoto R., Kagami N., Sakoda Y., Iino A.* Effect of polyethylene glycol addition on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and NiO-MoO₃-P₂O₅/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst // *Journal of the Japan Petroleum Institute* – 2005. – N. 48. – P. 351-357.

7. *Власова Е. Н., Делий И. В., Нуждин А. Л., Александров П. В., Герасимов Е. Ю., Алешина Г. И., Бухтиярова Г. А.* Каталитические свойства сульфидных катализаторов CoMo/Al₂O₃ в процессе совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла // *Кинетика и катализ* – 2014. – Т. 55. – № 4. – С. 506–516.