

Н. А. Жиров (асп., инж.) ¹, А. Р. Махалкина (студ.) ²,
Е. А. Сударев (к.т.н., ст.преп.) ³, А. С. Акимов (к.х.н, н.с.) ¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА Ni-Mo КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: krigsnu@gmail.com

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: a.mhlkn@mail.ru

³ Томский политехнический университет, научно-образовательный центр Н.М. Кижнера
634034, г. Томск, пр. Ленина, 43а; e-mail: omrs@tpu.ru

N. A. Zhironov ¹, A. R. Makhalkina ², E. A. Sudarev ³, A. S. Akimov ¹

EFFECT OF TEMPERATURE TREATMENT ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF Ni-Mo CATALYTIC SYSTEMS FOR UPGRADING OF HYDROCARBONS

¹ Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634021, Tomsk, Russia; e-mail: krigsnu@gmail.com

² National Research Tomsk State University
36, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: a.mhlkn@mail.ru

³ Tomsk Polytechnic University
43a, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: omrs@tpu.ru

Исследованы физико-химические свойства каталитических систем Ni-Mo, полученных методом пропитки алюмооксидного носителя. По результатам ИК-спектроскопии и исследования фазового состава данных систем показано, что повышение температуры обработки до 300–400 °C приводит к элиминированию азотсодержащих компонентов из исходного нитрата никеля – потенциального «каталитического яда». Анализ данных микроскопии показал, что морфология частиц катализаторов практически не претерпевает изменений по сравнению с морфологией частиц носителя (γ -Al₂O₃).

Ключевые слова: гидрогенизационные процессы; каталитические системы; молибденовая синь; оксид алюминия; полиоксомолибдаты; рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (121031200182-5).

Physico-chemical properties of Ni-Mo catalytic systems, obtained by precipitation method on alumina support were observed. Using IR-spectroscopy and X-Ray diffraction analysis It was shown, that increasing the temperature of treatment lead to elimination of nitrogen contain compounds from nickel nitrate, that could be «catalytical poison». Based on scanning electron microscopy results also it was demonstrated, that morphology of the species didn't changed compared to original (γ -Al₂O₃) support.

Key words: aluminum oxide; catalytical systems; hydrogenation processes; molybdenum blue; polyoxomolybdates; scanning electron microscopy; x-ray diffraction analysis.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (121031200182-5).

Дата поступления 10.11.22

Последние десятилетия кратно возросший спрос на энергию привел к использованию топлив и сырья с достаточно высоким количеством таких загрязняющих агентов, как органическая сера (3.5–5.0 % мас.), азот (0.30–0.45 % мас.), а также таких ядовитых металлов, как мышьяк и ванадий^{1–5}. В связи с этим актуальной на сегодняшний день задачей является повышение глубины переработки сложного нефтяного сырья и увеличение чистоты конечных продуктов нефтегазового комплекса. Стратегия развития российских нефтеперерабатывающих предприятий (НПЗ) сфокусирована на политику импортозамещения, в частности, на замену дорогостоящих импортных катализаторов на каталитические системы отечественного производства^{6–9}. В этой связи потребность в исследованиях в области приготовления новых каталитических систем будет заметно возрастать.

Тенденции синтеза и изучения свойств современных катализаторов для гидрогенизационных процессов направлены на методы одновременного нанесения активных металлов (Ni или Co, Mo и W), представляющих собой комплексные соединения как органической, так и неорганической природы^{7–11}. Особый интерес представляют координационные соединения молибдена, в частности, полиоксомолибдаты¹² (молибденовые сини), где степень окисления молибдена может варьироваться от +6 до +5.

Целью данной работы был синтез ряда Ni-Mo-содержащих каталитических систем и исследование влияния параметров термообработки на их физико-химические свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве носителя для каталитических систем был выбран оксид алюминия (γ -Al₂O₃) ввиду оптимального соотношения между его доступностью и физико-химическими свойствами. В качестве исходного сырья для получения носителя использовался промышленный порошок псевдобемита – AlOОН производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для получения γ -Al₂O₃ псевдобемит прошел термическую обработку в муфельной печи при 550 °С в течение 4 ч¹³. Для приготовления пропиточного раствора в качестве Ni-содержащего компонента использовался реактив Ni(NO₃)₂·6H₂O (х.ч.) в количестве 3% мас. (в пересчете на металл), который растворялся в спиртовом растворе молибденовой сини. Молибденовая синь была синтезирована по оригинальной методике с использованием предварительно механически активированного прекурсора MoS₂¹⁴. Синтез Ni-Mo-содержащих систем проводился методом

пропитки носителя по влагоемкости с последующим выдерживанием в течение суток, сушкой при комнатной температуре и последующей термообработкой в интервале от 100 до 400 °С. Образец, полученный при комнатной температуре без термообработки, выступал в качестве точки сравнения для исследования генезиса прекурсоров активных компонентов.

В дальнейшем обработанные при различных температурах каталитические системы были изучены с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (США) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Твердые образцы для съемки готовили по стандартной методике прессованием таблеток 3 мг исследуемого порошка с 300 мг KBr. Морфологию образцов исследовали на микроскопе JSM-6000 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Discover (США) в интервале углов 2 θ от 30 до 86 °.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены получившиеся ИК-спектры, расшифровка наиболее интенсивных полос поглощения (п.п.) которых представлена в табл. 1.

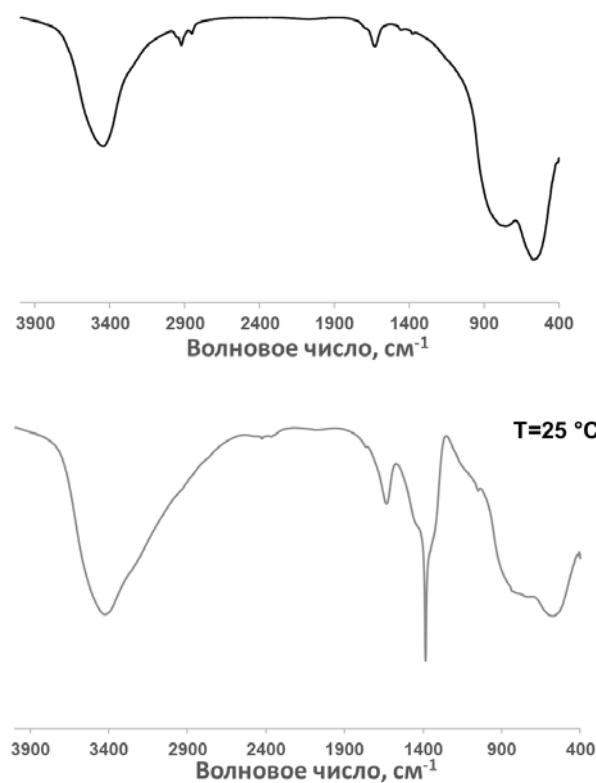


Таблица 1

Расшифровка основных полос поглощения

Отнесение	Полоса поглощения, см^{-1}	Лит-ра
$\nu(\text{Al-O})$	580, 760	[15]
$\nu(\text{N-O})$	1383	[16]

Как видно из этих результатов, с повышением температуры интенсивность п.п. при 1383 см^{-1} при повышении температуры термообработки снижается, что свидетельствует о разложении шестиводного нитрата никеля. Полное удаление NO_3 -группы является крайне желательным условием, поскольку нахождение азота («каталитический яд») в конечном составе каталитической системы будет в значительной мере препятствовать гидроочистке тяжелого нефтяного сырья.

Что касается фазового состава, во всех образцах идентифицирована фаза кубической модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результаты рентгенографического анализа представлены на рис. 2 и в табл. 2.

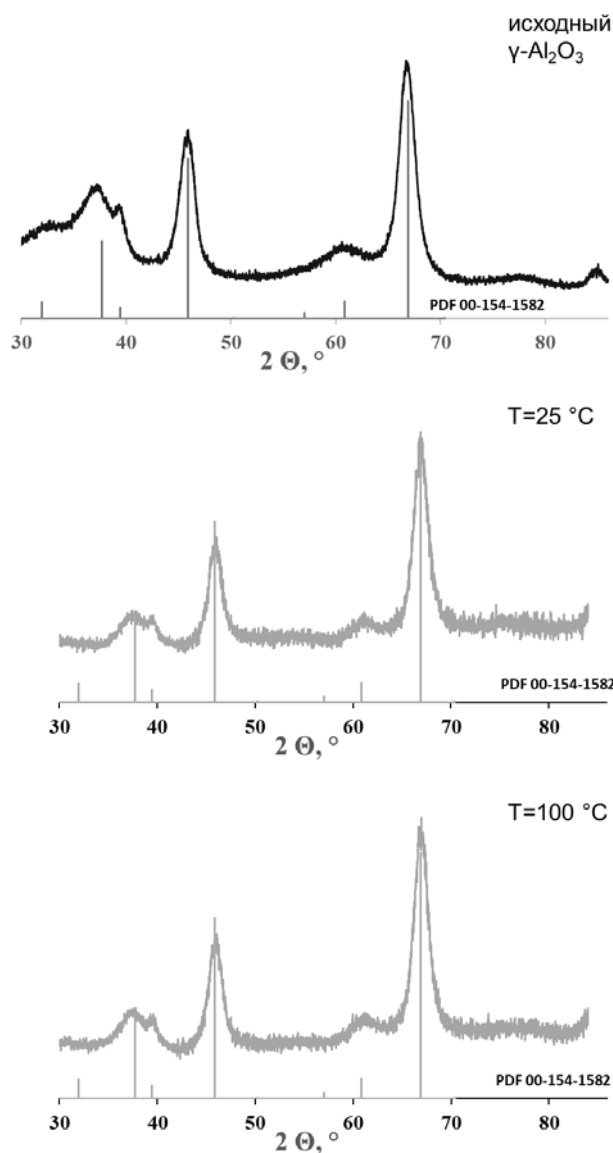
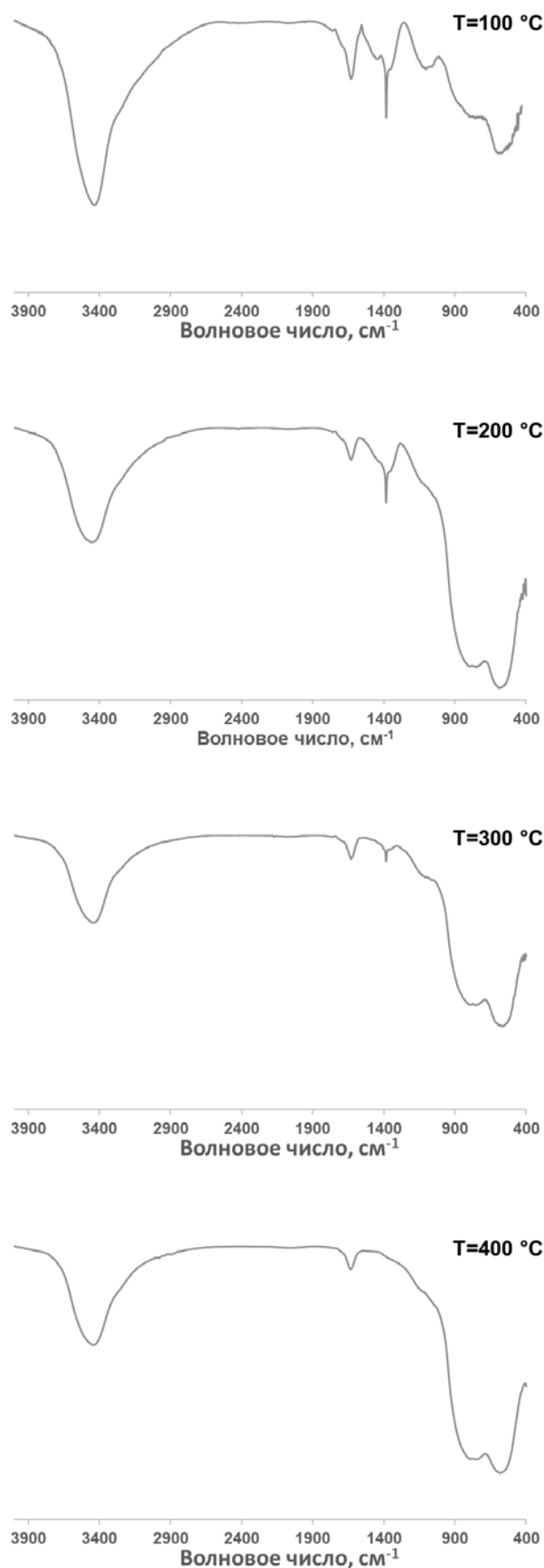


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии

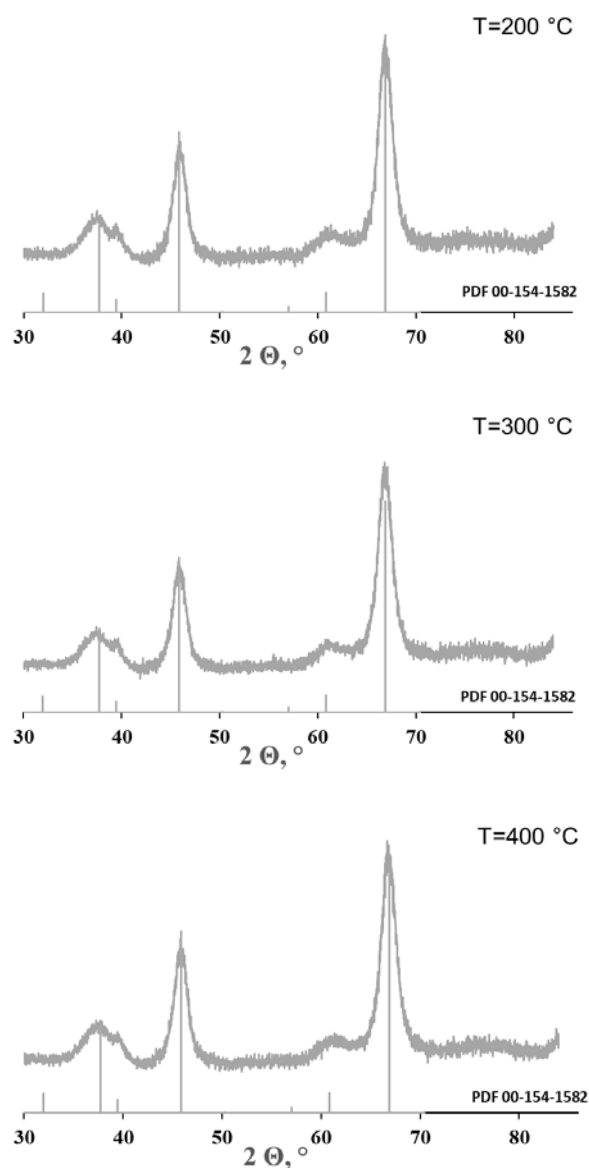


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа катализаторов

Отсутствие других фаз можно объяснить высокой дисперсностью и низкой концентрацией компонентов, по сравнению с носителем.

Как видно из данных, полученных при вычислении параметров элементарной ячейки, термообработка приводит к их незначительному снижению в пределах погрешности. Таким образом,

можно сделать вывод, что нагревание систем не оказывает значительного влияния на структурные свойства фаз, что в данном конкретном случае также является положительным моментом.

Морфология частиц представлена на рис. 3. Для исследования был выбран образец, полученный после термической обработки при 400 °С, как самый перспективный с точки зрения его дальнейшего практического применения.

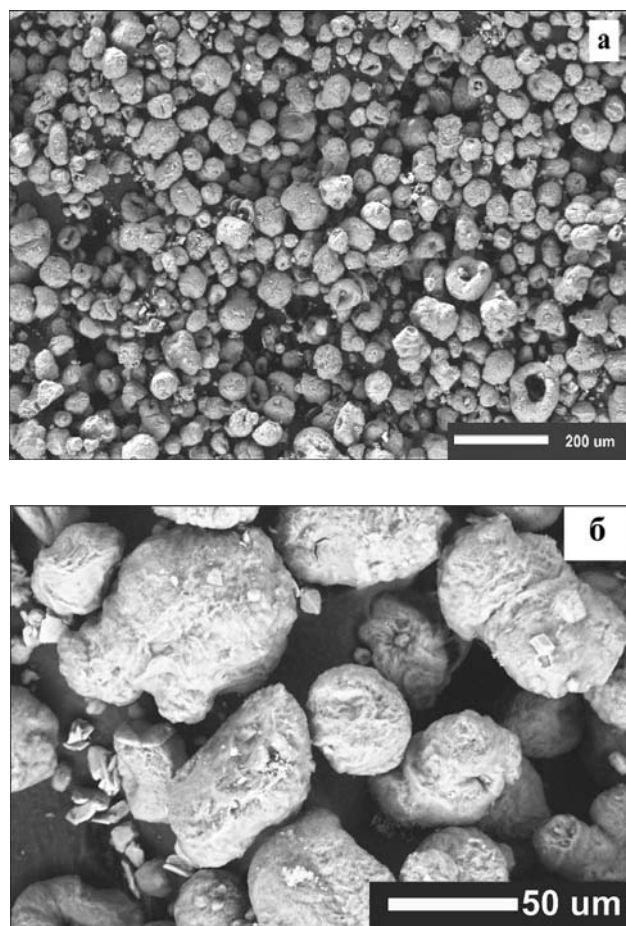


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии: а – низкое разрешение; б – высокое разрешение

В целом каталитическая система представляет собой сфероидные фрагменты, схожие по морфологии с исходным порошком псевдобемита. Также встречаются частицы в форме колец и чаш, но в гораздо меньших количествах. Сферическая

Таблица 2

Рентгенографические данные образцов

Термообработка, °С	Фазовый состав		Параметры элементарной ячейки, $a = b = c$, Å
	тип фазы	количество, % мас.	
25	γ -Al ₂ O ₃ (кубическая)	100	7.8972
100			7.9158
200			7.9093
300			7.9085
400			7.9065
γ -Al ₂ O ₃			7.9102

форма является приемлемой для непосредственного использования порошка в реакторах, что является несомненным его достоинством. Дополнительно можно сделать вывод, что пропитка и температурная обработка не влияет в значительной степени на форму частиц.

На основе анализа микрофотографий также были построены гистограммы распределения частиц по размеру и вычислен средний размер частиц $D_{cp} = 4.22$ мкм (рис. 4). Как известно, наиболее эффективными считаются частицы катализатора, размер которых не превышает ~70 мкм¹⁷. Следовательно, вид испытываемых систем удовлетворяет этому условию.



Рис. 4. Гранулометрический состав образцов

Как видно, размер более 70% частиц лежит в интервале 0–5 мкм, также присутствует хвостовая фракция >20 мкм в количестве 11% от числа всех частиц, что не оказывает значительного воздействия на общие физико-химические свойства исследуемой системы.

Таким образом, в результате проделанной работы была синтезирована серия каталитических систем на основе Мо, промотированного Ni и изучен генезис их поведения при различных условиях термообработки. Было выявлено, что при температурах прокаливания выше 300 °C Ni-содержащий прекурсор полностью разлагается, при этом морфология частиц не претерпевает значительных изменений. Также впервые в качестве источника Мо был использован спиртовой раствор молибденовой сини, полученный из предварительно механоактивированного композита MoS₂. Дальнейшие исследования будут направлены на более детальное изучение физико-химических свойств образцов, а также их лабораторные испытания в процессах гидроочистки модельного и реального сырья.

Литература

1. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo trimetallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Catalysis Today*. – 2017. – V.291. – Pp.160-171.
2. Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Perez-Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. – 2013. – V.113. – P.733-743
3. Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcyn L., Solis-Casados D., Klimova T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization // *Fuel*. – 2013. – V.110. – Pp.268-277.
4. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // *Applied Catalysis A General*. – 2014. – V.487. – Pp.210-218.
5. Нагиев Р.С., Чернов Е.Б. Разработка современных отечественных катализаторов гидроочистки на основе γ -Al₂O₃ // *Баш. хим. ж.* – 2015. – Т.22, №2. – С.38-40.
6. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Saiko A. V. et al. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production // *Catalysis Today*. – 2021. – V.378. – Pp.2-9.

References

1. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. [Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo trimetallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil] *Catalysis Today*, 2017, vol.291, pp.160-171.
2. Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Perez-Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J. [Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene]. *Fuel*, 2013, vol.113, pp.733-743.
3. Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcyn L., Solis-Casados D., Klimova T. [Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization]. *Fuel*, 2013, vol.110, pp.268-277.
4. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. [Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method]. *Applied Catalysis A General*, 2014, vol.487, pp.210-218.
5. Nagiev R.S., Chernov E.B. *Razrabotka sovremennykh otechestvennykh katalizatorov gidroochistki na osnove γ -Al₂O₃* [Development of modern domestic hydrotreatment catalysts based on γ -Al₂O₃]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, vol.22, no.2, pp.38-40.
6. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Saiko A. V. et al. [Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production]. *Catalysis Today*, 2021, vol.378, pp.2-9.

7. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Tomina, N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin S. P. NiMoW/P-Al₂O₃ four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P₂O₅ contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.– 2020.– V.129.– Pp.253-264.
8. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Danilova I. G. et al. The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating // *Catalysis Today*.– 2019.– V. 329.– Pp.2-12.
9. Klimov O. V., Vatutina Y. V., Nadeina K. A. et al. CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution // *Catalysis Today*.– 2018.– V.305.– Pp.192-202.
10. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent // *Catalysis Today*.– 2014.– V.220-222.– Pp.327-336.
11. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. // Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology // *Catalysis Today*.–2014.– V.220-222.– P.66-77.
12. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. Adsorption of molybdenum blue nanoparticles on the alumina surface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2022.– V.644.– P.128819.
13. Pashigreva A.V. et al. Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts // *Catalysis Today*.– 2010.– V.150.– Pp.196-206.
14. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S. O., Panin S. V. Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al₂O₃-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*.– 2019.– V.597.– no.012015.
15. Dubey P., Kaurav N., Devan R. S., Okram G.S., Kuo Y.K. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide // *RSC Advances*.– 2018.– V.8.– Pp.5882-5890.
16. Arunarajeswari P., Mathavan T., Divya A., Milton Franklin Benial A. // *Mater. Res. Express*.– 2019.– V.6, №12.– P.1250c9.
17. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials // *Comptes Rendus Chimie*.– 2008.– V.11.– Pp.159-182.
7. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Tomina, N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin S. P. [NiMoW/P-Al₂O₃ four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P₂O₅ contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, vol.129, pp.253-264.
8. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Danilova I. G. et al. [The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating]. *Catalysis Today*, 2019, vol.329, pp.2-12.
9. Klimov O. V., Vatutina Y. V., Nadeina K. A. et al. [CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution]. *Catalysis Today*, 2018, vol.305, pp.192-202.
10. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. [Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent] *Catalysis Today*, 2014, vol.220-222, pp.327-336.
11. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. [Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology]. *Catalysis Today*, 2014, vol.220-222, pp.66-77.
12. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. [Adsorption of molybdenum blue nanoparticles on the alumina surface]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, V.644, p.128819.
13. Pashigreva A.V. et al. [Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts]. *Catalysis Today*, 2010, vol.150, pp.196-206.
14. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S. O., Panin S. V. [Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al₂O₃-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol.597, no.012015.
15. Dubey P., Kaurav N., Devan R. S., Okram G.S., Kuo Y.K. [The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide]. *RSC Advances*, 2018, vol.8, pp.5882-5890.
16. Arunarajeswari P., Mathavan T., Divya A., Milton Franklin Benial A. [Influence of N-Methylaniline on physicochemical and optical properties of γ -Al₂O₃ nanoparticles]. *Mater. Res. Express*, 2019, vol.6, pp.1250
17. Afanasiev P. [Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, vol.11, pp.159-182.