

С. В. Юдинцев (асп.), А. А. Пимерзин (к.х.н., инж.)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CO-Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Самарский государственный технический университет,
кафедра химической технологии переработки нефти и газа
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244; e-mail: serg@classmech.ru

S. V. Yudintsev, A. A. Pimerzin

STUDY OF THE EFFECT OF PHOSPHORUS ON THE CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CO-Mo/Al₂O₃ HYDROTREATING CATALYSTS

Samara State Technical University
224, Molodogvardeisky Str., 443100, Samara, Russia; e-mail: serg@classmech.ru

По совокупности исследованных свойств (каталитическая активность, текстурные характеристики, ИК-спектроскопия, рентген-флуоресцентный анализ, термопрограммируемая десорбция аммиака) предложен оптимальный состав катализатора для процессов гидроочистки дизельного топлива. Каталитическая активность синтезированных катализаторов определялась в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена, гидрирования нафталина в присутствии хинолина в проточной лабораторной установке с микрореактором. Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были рассчитаны значения констант скоростей и энергий активации.

Ключевые слова: активность катализатора; гидроочистка; дибензотиофен; дизельное топливо; катализатор; реактор

Based on the set of properties studied (catalytic activity, textural characteristics, IR spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, temperature-programmed ammonia desorption), the optimal catalyst composition for diesel fuel hydrotreating processes was proposed. The catalytic activity of the synthesized catalysts was determined in the reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrogenation of naphthalene in the presence of quinoline in a flow laboratory setup with a microreactor. For all catalysts, the values of rate constants and activation energies were calculated based on experimental data.

Key words: catalyst; catalyst activity; dibenzothiophene; diesel fuel; hydrotreating; reactor

В настоящее время происходит рост объемов потребления и производства топлив несмотря на то, что за 2018–2019 гг. в мировой экономике наблюдалось замедление темпов роста потребления и производства первичной энергии, однако тенденция на рост все же сохраняется, так наращивание потребления бензинов ожидаемо составит 1% в год, а дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (ULSD) составит около 2% в год^{1,2}.

На фоне истощения запасов легких малосернистых нефтей происходит увеличение темпов добычи тяжелых, битуминозных, высокосернистых нефтей. Поэтому на сегодняшний день почти

не представляется возможным представить схему современного НПЗ, способного выпускать высококачественные продукты (в соответствии с ЕВРО-5) без гидрокаталитических процессов, в частности гидроочистки.

Увеличение потребления топлив и снижение запасов легких малосернистых нефтей, ужесточение экологических требований, все это образует научно-технологический вызов всей нефтеперерабатывающей отрасли. Ответом на «научно - технологический вызов» является интенсификация работы действующих установок, подразумевающей увеличение глубины гидрообессеривания очищаемого сырья без снижения производитель-

Дата поступления 24.08.25

ности установки, а также улучшение качества, получаемых продуктов.

Использование новых более эффективных каталитических систем является наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы, так как не требует изменений и в структуре завода, и в аппаратном оформлении отдельного процесса, поэтому разработка и введение в эксплуатацию новых более активных каталитических систем является наиболее эффективным ответом на «научно-технологический вызов».

Существуют различные способы повышения активности катализаторов, одним из них является введение в их состав неорганических модификаторов, влияющих как на активную фазу катализатора, так и на свойства носителя. Модифицирование носителя катализаторов гидроочистки позволяет решить следующие задачи: оптимизация пористой структуры, изменение кислотно-основных свойств, силы взаимодействия носителя с активной фазой, плотности распределения активной фазы, морфологии сульфидной фазы.

Одним из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов является фосфор. Введение фосфора в состав носителя имеет ряд позитивных эффектов, а именно: увеличение количества Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров³⁻⁵; снижение силы взаимодействия носителя с активной фазой^{4,6,7}; лучшее диспергирование MoS_2 по поверхности носителя^{4,5,7}; изменение морфологии сульфидной фазы^{5,6,8,9}; снижение коксообразования^{4,9}. Все это положительным образом влияет на каталитическую активность в реакциях гидродесульфуризации (ГДС)^{4-6,8,9} и гидрирования^{5,6}.

Фосфор применяют в качестве модификатора чаще всего в сочетании с наиболее распространенными и известными прекурсорами активной фазы, такими как парамолибдат (паравольфрамат) аммония и азотнокислые соли Co и Ni. Целью настоящей работы было изучение возможности использования модификаторов в составе носителя с одновременным введением гетерополикислот в качестве предшественника активной фазы.

Экспериментальная часть

В данной работе для приготовления катализаторов применялся промышленный носитель Alumac-3, в качестве модификатора использовали ортофосфорную кислоту в количествах, аналогичных указанным ранее⁹. В качестве прекурсоров активной фазы использовали фосфорномолибденовую гетерополикислоту $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ («хч»), кобальт (II) углекислый основной водный $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ («хч»). В качестве орга-

нического комплексообразователя при синтезе промотированного CoMo-катализатора использовали лимонную кислоту. Пропитку носителей осуществляли по средней влагоемкости синтезированных носителей водными растворами прекурсоров с последующей сушкой при 60, 80, 120 °C (по 2 ч). Мольное соотношение Co:Mo = 0.5^{10,11}.

Содержание фосфора на носителя подтверждалось с помощью ретгенофлуоресцентного анализа на приборе ARLX'TRA (ThermoFisher Scientific). Результаты сравнения данных, полученных методом РФА, с расчетными приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сравнение расчетных значений содержания фосфора на носителе с данными РФА

Показатель	FK-2	FK-3	FK-4	FK-5	FK-6	FK-7
Содержание фосфора, ат/нм ²	0.5	1	1.3	1.8	3	4.5
Содержание фосфора, % мас.	0.93	1.81	2.32	3.12	4.88	6.80
РФА, % мас.	1.07	2.11	2.52	3.5	5.24	8.18

Анализируя представленные в табл. 1. данные, можно отметить, что полученные в ходе эксперимента величины удовлетворительно согласуются с расчетными данными, отклонение экспериментальных данных от расчетных в большинстве случаев укладывается в погрешность измерения. Таким образом, по данным рентгенофлуоресцентного анализа можно сделать вывод, что фактическое значение содержания фосфора на поверхности носителя соответствует расчетному.

ИК-спектры образцов синтезированных носителей записывали в диапазоне 400-4000 см^{-1} на приборе IRTracer-100 Shimadzu с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры были зарегистрированы для всех концентраций фосфора на синтезируемых носителях (после сушки). Общая тенденция эволюции полос поглощения для модифицированных фосфором образцов сохраняется на спектрах, приведенных на рис. 1.

ИК-полосы 3730, 3690, 3680, 3670, 3640 и 3580 см^{-1} можно отнести к поверхностным ОН-группам из модели, описанной в работе¹². Широкая полоса при 3580 см^{-1} в спектре при комнатной температуре может быть отнесена к присутствию водородных связей¹². Все эти полосы становятся слабее при загрузке фосфата и, таким образом, по видимому, поглощаются адсорбцией фосфора. Однако при адсорбции фосфата интенсивность поглощения для полос 3680 и 3794 см^{-1} в спектре усиливается с увеличением концентрации фосфора в носителе. Интенсивность поглощения при 3680 см^{-1} растет в зависимости от содержания фосфора и приписывается образованию групп Р-ОН. ИК-спектр (рис. 1) показывает, что интен-

сивность поглощения при 3794 см^{-1} незначительна для чистого оксида алюминия и фактически растет с увеличением содержанием фосфата.

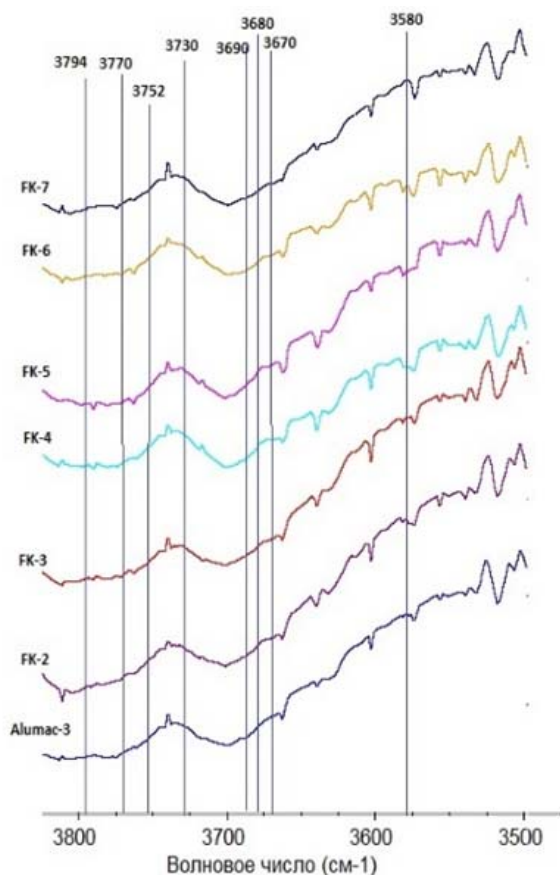


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов

Наличие в ИК-спектре полосы при 3794 см^{-1} также может быть объяснено присутствием фазы AlPO_4 . Действительно, автор работы ¹³ приписал очень интенсивную полосу поглощения при 3800 см^{-1} гидроксильным группам, связанным с тетраэдрическим строением AlPO_4 аэрогеля, высушенного при 600 °C . При высоких концентрациях фосфора эти ОН-группы вносят вклад в сигнал 3794 см^{-1} . При высоком содержании фосфора (6.8% мас.) все ОН-группы оксида алюминия прореагировали с фосфорной кислотой, и в ИК-спектрах остаются только две полосы, типичные для AlPO_4 с высокой площадью поверхности, т. е. при 3794 и 3680 см^{-1} . Полоса 1640 см^{-1} (рис. 2) не обус-

ловлена вкладом фосфата и может быть отнесена к модам H_2O . Спектроскопический сигнал в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относится к асимметричному колебанию связи Р–О. Спектры в целом согласуются с тенденциями, описанными в ¹⁴.

Текстурные характеристики приготовленных носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по теории БЭТ, общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды (табл. 2).

Анализируя представленные в табл. 2. данные с аналогичными данными для носителя Alumas-3, можно отметить следующее:

- с увеличением содержания фосфора на носителе снижается значения среднего диаметра пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижается значения объема пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе значительно снижается значения удельной площади поверхности.

Полученные значения свидетельствуют о значительном изменении пористой структуры полученных носителей в зависимости от их загрузки фосфором. Указанные изменения хорошо согласуются с литературными данными и позволяют сделать вывод, что фосфорная кислота, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие этого процесса происходит закупорка значительного количества микропор носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

Кислотные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака на приборе TPDRO 1110 от Thermo Fisher Scientific inc. Исследование проводилось в три этапа. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре 120 °C в токе гелия в течение 5 ч (скорость нагрева 10 °C/мин). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10% об. NH_3 в гелии (скорость потока газа $30\text{ см}^3/\text{мин}$) при температуре 60 °C (скорость подъема температуры 10 °C/мин) в течение 30 мин, затем проводили удаление

Таблица 2

Текстурные характеристики синтезированных носителей

Название	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
Alumas-3	309	0.83	10.7
FK-2	276	0.75	10.9
FK-3	269	0.75	11.2
FK-4	259	0.74	11.4
FK-5	244	0.75	12.3
FK-6	220	0.70	12.7
FK-7	184	0.56	12.2

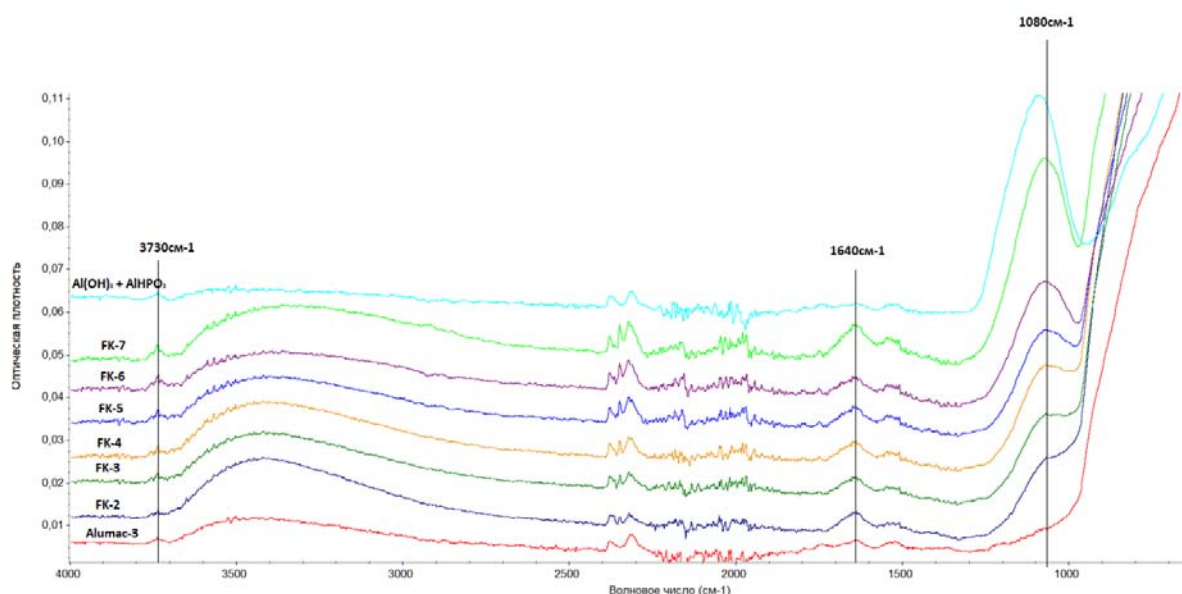


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов

Таблица 3

Кислотные характеристики синтезированных носителей

Катализатор	Содержание Р, % мас.	$t, ^\circ\text{C}$	Количество центров, мкг/моль	Количество центров, %
Alumas	-	219	583	70.75
		577	241	29.24
FK-2	0.93	134	633	80.15
		655	157	19.85
FK-3	1.81	112	842	61.86
		330	156	11.46
FK-4	2.32	614	363	26.68
		138	768	86.30
FK-5	3.12	653	121	13.70
		140	559	65.82
FK-6	4.88	627	290	34.18
		145	599	82.67
FK-7	6.80	621	125	17.33
		334	1688	55.35
		780	1362	44.65

химически несвязанного NH_3 при температуре 60°C в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию NH_3 в токе гелия с подъемом температуры до 750°C (скорость подъема температуры $8^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдержкой в течение 45 мин.

На рис. 3 показаны кривые ТПД NH_3 полученных носителей. На кривых можно выделить три области с максимумами около 140 (220), 570, 630 (780) $^\circ\text{C}$, которые соответствуют кислотным центрам разной силы⁴⁵. Причем у образцов с промежуточными концентрациями фосфора на поверхности, происходит явное смещение пиков кислотных центров слабой силы в сторону низких температур по отношению к исходному оксиду алюминия.

Также у образцов с промежуточных концентраций Р по сравнению с исходным модифицируемым образцом наиболее отчетливо проявляются пики, соответствующие высокотемпера-

турным кислотным центрам. При этом все образцы с промежуточной концентрацией фосфора имеют близкие значения суммарной общей кислотности.

Особо примечательно наличие второго пика низкотемпературных кислотных центров у образца с концентрацией Р на поверхности равной 1.81% мас.

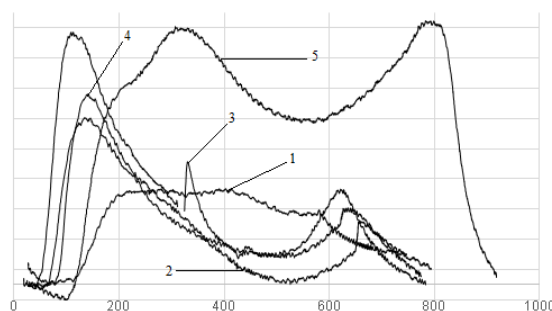


Рис. 3. Кривые ТПД NH_3 для синтезированных носителей: 1 – Alumas-3; 2 – FK-2; 3 – FK-3; 4 – FK-5; 5 – FK-7

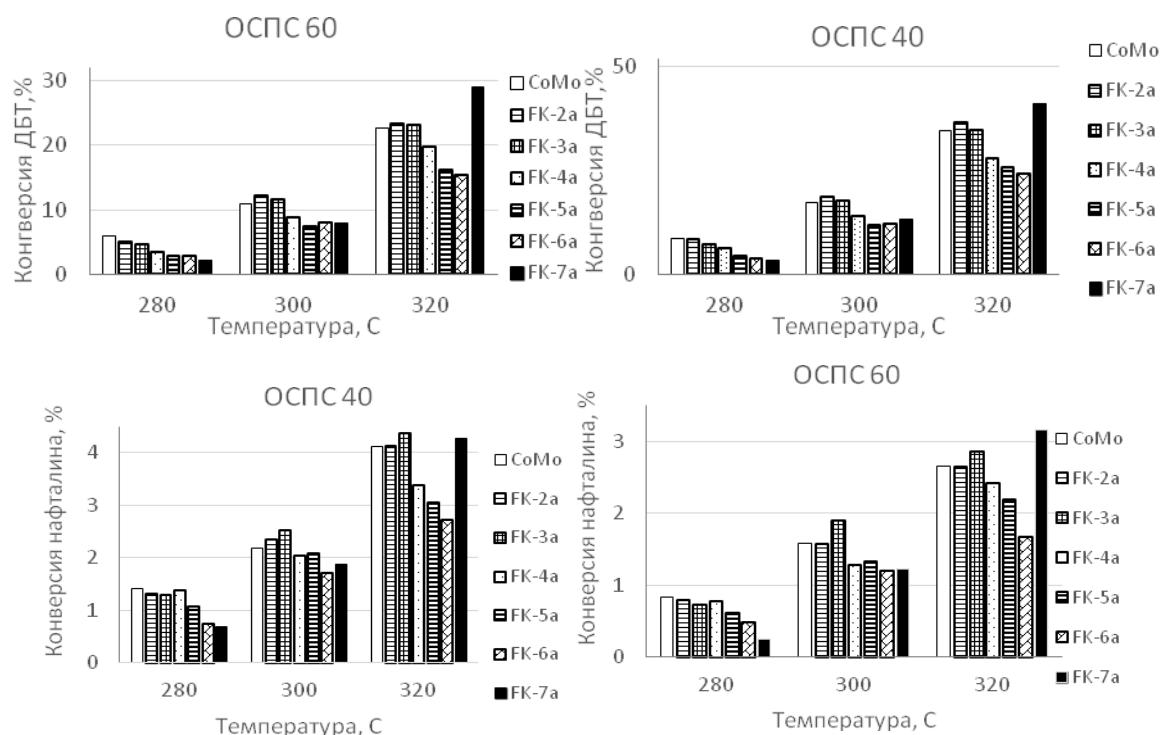


Рис. 4. Результаты каталитических испытаний синтезированных катализаторов для реакций гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина

Также выделяется образец с максимальной концентрацией фосфора на поверхности, он характеризуется наибольшим общим количеством кислотных центров, а также смещением вершин пиков областей, соответствующим низкотемпературным и высокотемпературным центрам, в среднем на 150 °С в сторону повышения температур.

Количественная оценка кислотных свойств синтезированных носителей приведена в табл. 3.

Серия приготовленных катализаторов (FK-2a–FK-7a) подверглась каталитическим испытаниям на проточной установке с микрореактором с целью определения конверсий гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина в присутствии хинолина. Анализируя данные, представленные на рис. 4 для реакции гидродесульфуризации ДБТ, можно сделать вывод, что катализаторы с минимальным содержанием фосфора на носителе проявили положительный эффект при температуре от 300 °С. Стабильный невысокий прирост конверсии в диапазоне 300–320 °С дают катализаторы с малыми содержаниями фосфора. При этом наблюдается максимальный положительный эффект для катализатора с наибольшим содержанием фосфора в носителе при максимальной температуре. Похожая картина наблюдается в реакции гидрирования нафталина.

Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были произведены расчеты констант скоростей и энергий активации (табл. 4).

Таблица 4
Расчетные данные реакций

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	
			ГДС ДБТ	ГИД нафт.
CoMo	280	0.00022	122.3	74.0
	300	0.00045		
	320	0.00101		
FK-2a	280	0.00020	116.3	77.7
	300	0.00050		
	320	0.00110		
FK-3a	280	0.00020	109.5	90.9
	300	0.00040		
	320	0.00100		
FK-4a	280	0.00010	141.8	65.6
	300	0.00030		
	320	0.00080		
FK-5a	280	0.00010	141.1	139.2
	300	0.00030		
	320	0.00070		
FK-6a	280	0.00010	127.7	89.4
	300	0.00030		
	320	0.00070		
FK-7a	280	0.00010	168.9	128.9
	300	0.00030		
	320	0.00120		

Результаты каталитических испытаний синтезированных образцов в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина показывают небольшой прирост активности у образца с содержанием Р на поверхности 0.93% мас. В то же время при максимальной температуре наблюдается значительный (экстремальный) рост активности у образца с содержанием Р на поверхности 0.93% мас.

Литература

1. Иванов А.С., Матвеев И.Е., Волкова М.Д. Мировая энергетика: опора экономики в условиях пандемии // Бурение и нефть. – 2021. – №2. – С.1-4.
2. Jorge Noe Diaz de Leon, Chowdari Ramesh Kumar, Joel Antunez-Garcia and Sergio Fuentes-Moyado. Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel // Catalysts. – 2019. – V.10, №8. – Pp.87-113.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V.260. – Pp.137-151.
4. Zepedaa T.A., Pawelec B., Obeso-Estellaa R. et. al. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V.180. – Pp.569-579.
5. Chan Kwaka, Mi Young Kima, Kyungil Choib, Sang Heup Moona. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V.185. – Pp.19-27.
6. Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis // Catalysis Today. – 2003. – V.86. – Pp.173-189.
7. Nava R., Infantes-Molina A., Castano P., Guil-Lopez R., Pawelec B. Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate // Fuel. – 2011. – V.90. – Pp.2726-2737.
8. Maity S.K., Flores G.A., Ancheyta J., Mohan S. Rana. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity // Catalysis Today. – 2008. – V.130. – Pp.374-381.
9. Roy T., Wisser D., Rivallan M., Corral Valero M., Corre T., Delpoux O. et. al. Phosphate Adsorption on γ -Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements // J. Phys. Chem. – 2021. – V.125. – Pp.10909-10918.
10. Солодова Н.Л., Нурмухаметова А.Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, №10. – С.53-60.
11. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of γ -Alumina Surfaces // J. Catal. – 2004. – V.226. – Pp.54-68.
12. Peri J.B. Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P // Discuss. Faraday Soc. – 1971. – V.52. – Pp.55-65.
13. Decanio E.C., Edwards J.C., Scalzo T.R., Storm D.A., Bruno J.W. FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors // J. Catal. – 1991. – V.132. – Pp.498-511.
14. Виноградов Н.А., Макова А.С., Глотов А.П., Точилин Н.В., Винокуров В.А., Пимерзин А.А. Гидроконверсия *n*-гексадекана на сульфидных цеолитсодержащих катализаторах. Влияние примеси азота в сырье на селективность процесса гидроизомеризации // Нефтехимия. – 2021. – Т.61, №4. – С.494-503-10.
15. Changwei Liu, Chunyan Tu, Qi Chen, Qian Zhang, Wei Huang. Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil // Carbon Resources Conversion. – 2022. – V.5, №3. – Pp.240-247.

References

1. Ivanov A.S., Matveev I.E., Volkova M.D. *Mirovaya energetika: opora ekonomiki v usloviakh pandemii* [Global Energy: Supporting the Economy in a Pandemic]. *Burenie i neft'* [Drilling and oil], 2021, no.2, pp.1-4.
2. Jorge Noe Diaz de Leon, Chowdari Ramesh Kumar, Joel Antunez-Garcia and Sergio Fuentes-Moyado. [Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel]. *Catalysts*, 2019, vol.10, no.8, pp.87-113.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization // *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol.260, pp.137-151.
4. Zepedaa T.A., Pawelec B., Obeso-Estellaa R. et. al. [Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol.180, pp.569-579.
5. Chan Kwaka, Mi Young Kima, Kyungil Choib, Sang Heup Moona. [Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, vol.185, pp.19-27.
6. Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins. [The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis]. *Catalysis Today*, 2003, vol.86, pp.173-189.
7. Nava R., Infantes-Molina A., Castano P., Guil-Lopez R., Pawelec B. [Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate]. *Fuel*, 2011, vol.90, pp.2726-2737.
8. Maity S.K., Flores G.A., Ancheyta J., Mohan S. Rana. [Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity]. *Catalysis Today*, 2008, vol.130, pp.374-381.
9. Roy T., Wisser D., Rivallan M., Corral Valero M., Corre T., Delpoux O. et. al. [Phosphate Adsorption on γ -Alumina: A Surface Complex Model Based on Surface Characterization and Zeta Potential Measurements]. *J. Phys. Chem.*, 2021, vol.125, pp.10909-10918.
10. Solodova N.L., Nurmukhametova A.R. *Katalizatory gidroochistki* [Hydrotreating catalysts]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol.20, no.10, pp.53-60.
11. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. [Use of DFT to Achieve a Rational Understanding of Acid-Basic Properties of γ -Alumina Surfaces]. *J. Catal.*, 2004, vol.226, pp.54-68.
12. Peri J.B. [Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P]. *Discuss. Faraday Soc.*, 1971, vol.52, pp.55-65.
13. Decanio E.C., Edwards J.C., Scalzo T.R., Storm D.A., Bruno J.W. [FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors]. *J. Catal.*, 1991, vol.132, pp.498-511.
14. Vinogradov N.A., Tochilin N.V., Pimerzin A.A., Rubtsova M.I., Glotov A.P., Vinokurov V.A. [Hydroconversion of *n*-hexadecane on zeolite-containing sulfide-based catalysts: influence of nitrogen impurity in the feedstock on the hydroisomerization selectivity]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.7, pp.739-747.
15. Changwei Liu, Chunyan Tu, Qi Chen, Qian Zhang, Wei Huang. [Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil]. *Carbon Resources Conversion*, 2022, vol.5, no.3, pp.240-247.