

УДК 546.261/77 : 54.055

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАССИВНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И НАНЕСЕННЫХ КАРБИДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2013 г. **А.В. Василевич,**  
**О.Н. Бакланова,**  
**А.В. Лавренов, О.А. Княжева,**  
**Т.И. Гуляева, М.В. Тренихин,**  
**В.А. Лихолобов**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

### Введение

Известно, что гидропроцессы являются основными процессами для переработки вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков в светлые нефтепродукты [1]. В основном в этих процессах используются гетерогенные катализаторы, представляющие собой сульфиды никеля, кобальта, молибдена, нанесенные на окись алюминия [2]. Как правило, при эксплуатации катализаторов компоненты перерабатываемого тяжелого сырья, имеющие высокие молекулярные массы, осаждаются на поверхности катализаторов, блокируя поры и снижая активность катализатора. Более того, на снижение активности оказывают влияние металлы, присутствующие в сырье, и образующийся кокс, которые в процессе эксплуатации сорбируются в порах и на наружной

поверхности гранул катализатора. В результате этого срок работы гранулированных катализаторов в процессах гидрообработки невелик.

В последние два десятилетия в области переработки тяжелых остатков нефти, таких как гудрон и битум, большое количество исследований было посвящено разработке массивных катализаторов для суспензионных («slurry») процессов [3, 4]. Все разрабатываемые катализаторы для переработки тяжелых остатков нефти могут быть разделены на две большие группы: водо- или нефтерастворимые соединения и катализаторы в виде высокодисперсных порошков с размерами частиц менее 1 мкм. Многие нефтяные компании при создании массивных высокодисперсных катализаторов проявили активность, и в настоящее время разработаны промышленные версии тонкодисперсных катализаторов гидропроцессов. В состав этих катализаторов могут входить такие соединения, как сплавы металлов, оксиды и сульфиды металлов [5–7]. Ключевыми факторами в гидрогенизационных процессах, обеспечивающими длительный срок каталитической активности катализатора, являются малый размер и большое число частиц катализатора, введенных в единицу объема обрабатываемого углеводородного потока [4]. Так, в работах С.Н. Хаджиева [8, 9] показано, что высокодисперсные катализаторы или нанокатализаторы проявляют высокую активность и селективность в реакциях разрыва связей  $\text{C}-\text{C}$ .

**Василевич А.В.** – инженер ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-11.  
E-mail: [vasilevich.ihcp@mail.ru](mailto:vasilevich.ihcp@mail.ru)

**Бакланова О.Н.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: [baklanova@ihcp.oscsbras.ru](mailto:baklanova@ihcp.oscsbras.ru)

**Лавренов А.В.** – канд. хим. наук, зам. директора по НИР ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: [lavr@ihcp.ru](mailto:lavr@ihcp.ru)

**Княжева О.А.** – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-04-11. E-mail: [knazheva@ihcp.oscsbras.ru](mailto:knazheva@ihcp.oscsbras.ru)

**Гуляева Т.И.** – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-22-16. E-mail: [tangul-8790@ihcp.oscsbras.ru](mailto:tangul-8790@ihcp.oscsbras.ru)

**Тренихин М.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: [tremv@ihcp.oscsbras.ru](mailto:tremv@ihcp.oscsbras.ru)

**Лихолобов В.А.** – д-р хим. наук, директор ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-50. E-mail: [val@ihcp.oscsbras.ru](mailto:val@ihcp.oscsbras.ru)

Другим направлением исследований по созданию катализаторов гидропроцессов в последние два десятилетия является создание нанесенных катализаторов гидродесульфидирования при использовании в качестве носителя углерода. Компанией Mobil Oil Corporation разработан процесс гидрообработки тяжелых продуктов при использовании сульфидных катализаторов, содержащих такие металлы, как Ni, Mo, W, Co, Fe, нанесенные на активные угли [10, 11]. В статье Ю.И. Ермакова, А.Н. Старцева и др. показано, что при использовании углерод-углеродного композита Сибунит в качестве носителя катализатора десульфидирования активность последнего возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с катализаторами аналогичного состава на других носителях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) [12].

Использование углерода в составе катализатора позволяет получать новые более активные компоненты — карбиды металлов, которые, как было показано каталитическими испытаниями, эффективно работают в таких гидропроцессах, как гидродесульфидизация, гидродеоксигенация, гидродеароматизация, гидродеметаллизация [13]. Кроме этого, при использовании металл-карбидных катализаторов из технологического процесса может быть исключена стадия сульфидирования катализатора, что, безусловно, делает процессы гидрообработки более экономичными.

Карбиды металлов, таких как W или Mo, были успешно испытаны в реакциях гидрогенолиза индола [14], толуола [15] и целлюлозы [16]. Карбиды Mo и W показали также высокую каталитическую активность в реакциях синтеза спиртов [17] и реформинга метана [18], аналогичную активности благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh.

Однако наиболее распространенная сфера применения карбидов Mo и W в качестве катализаторов — процессы гидрообработки: гидродесульфидизация, гидродеазотирование [19, 20]. Существенным преимуществом Mo- и W-карбидных катализаторов по сравнению с благородными металлами кроме низкой цены и большей доступности является их высокая стабильность в присутствии отравляющих примесей, например CO или серосодержащих соединений. Как показано в обзоре [13], каталитическая способность карбидных систем зависит от их структуры и химического состава, которые во многом определяются способом приготовления.

Первым способом, разработанным для синтеза карбидов переходных металлов, был классический

металлургический процесс при высоких температурах [21]. Этот метод позволяет получать карбиды металлов в виде крупных частиц с небольшой удельной площадью поверхности, что снижает применимость карбидов Mo и W в качестве катализаторов.

Другим методом синтеза карбидов Mo является химическое разложение предшественника — гексакarbонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  под действием ультразвука [22].

Один из более поздних методов синтеза карбидов Mo включает термопрограммируемую восстановительную карбидизацию [23]: термическая обработка оксида молибдена проводится смесью водорода и легких углеводородов при контролируемой скорости подъема температуры. Углеводороды в данном случае являются источником углерода для формирования карбидной фазы. Разновидностью этого метода является нанесение раствора соли молибдена на углерод с последующей термической обработкой в потоке водорода. Данный метод позволяет получать нанесенные карбидсодержащие катализаторы. В публикациях последних лет описываются способы получения карбидсодержащих нанесенных катализаторов при использовании в качестве носителей углеродных материалов, цеолитов, окиси алюминия [14, 24, 25]. При этом авторы отмечают, что удельная площадь поверхности подобных катализаторов определяется удельной площадью поверхности носителя и составляет 82–180  $\text{м}^2/\text{г}$ , в то время как для массивных катализаторов состава  $\text{Mo}_2\text{C}$  удельная площадь поверхности в большинстве случаев не превышает 12  $\text{м}^2/\text{г}$ . Однако, изменяя условия карбидизации Mo-предшественника, такие как скорость подъема температуры, состав и расход водород-углеводородной среды, можно уменьшить размер частиц карбидной фазы и увеличить удельную площадь поверхности карбида молибдена.

Принципиально другой технологией получения карбидов Mo является применение в процессе синтеза интенсивного механического воздействия. В статьях [26, 27] сообщается, что проведение механической активации смеси оксида молибдена, оксида алюминия и графита в планетарной мельнице в течение 10–150 ч приводит к получению карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Настоящая работа посвящена синтезу массивного карбида молибдена и пористого карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  методом механической активации, изучению их свойств и оценке

каталитической активности в модельных реакциях превращения дибензотиофена, *n*-гептана.

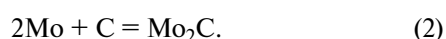
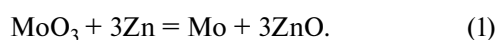
## Экспериментальная часть

Исходными компонентами при приготовлении массивного карбида молибдена были оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  с размером частиц 10–15 мкм («Реахим», Москва), технический углерод П145 (характеристики приведены в табл. 1), полученный на опытной установке ИППУ СО РАН, и металлический Zn в виде порошка с размером частиц 3–6 мкм («Корвет-Нева», С-Пб). Выбор Zn в качестве металла-восстановителя основан на результатах проведенного ранее исследования [28], где было показано, что добавление третьего металла (Zn) к известному катализатору Co(Ni)-Mo(W) приводит к повышению активности и селективности этого катализатора в гидропроцессах.

Для получения карбидсодержащего катализатора на углеродном носителе использовались технический углерод П145 и парамолибдат аммония (ПМА)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, Германия).

Механическую активацию (МА) проводили в водоохлаждаемой планетарной мельнице АГО-2С (ЗАО «НОВИЦ», Россия).

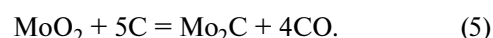
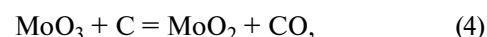
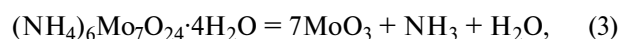
Массивный карбид молибдена был приготовлен методом МА смеси  $\text{MoO}_3$ , технического углерода и Zn на воздухе в течение 15 мин при ускорении мелющих тел  $1000 \text{ м/с}^2$ . Рецептура механоактивируемой смеси была выбрана аналогичной указанной в патенте [29]. Соотношение  $\text{MoO}_3$  и металла-восстановителя Zn соответствовало количеству, необходимому по стехиометрии для восстановления  $\text{MoO}_3$  до Mo (реакция 1). Количество технического углерода по отношению к молибдену, необходимое для образования  $\text{Mo}_2\text{C}$  (реакция 2), превышало стехиометрическое в 2,8 раза.



Карбидсодержащий катализатор состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  был приготовлен методом МА технического угле-

рода, пропитанного 16 %-ным водным раствором ПМА по влагоемкости. Механическую активацию проводили в инертной атмосфере при ускорении мелющих тел  $1000 \text{ м/с}^2$  в течение 30 мин. Отношение Mo : C в образце — 1 : 72.

При этом возможно протекание следующих реакций:



Механоактивированный образец  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  прокачивали в инертной атмосфере (аргон) при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Как было ранее установлено [30], в первые моменты механоактивируемые частицы равномерно распределяются по поверхности мелющих тел, футеруя их. Следующим этапом механической активации является разогрев поверхности частиц и деполимеризация аммонийной соли молибдена с образованием оксида молибдена [31]. Дальнейшее механическое воздействие приводит к повышению температуры контактируемых частиц до  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  и способствует карбидизации нанесенного оксида металла с образованием на мелющих поверхностях металл-карбидных частиц (реакции 3–5).

Содержание металлов в механоактивированных продуктах было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе VARIAN 710-ES (Agilent Technologies, США).

Размер частиц механоактивированных образцов определяли методом лазерной дифракции частиц на приборе SALD-2101 (Shimadzu) и методом оптической микроскопии на микроскопе Axio Cam Imager (Carl Zeiss).

Удельную площадь поверхности исходного углеродного материала и образцов массивных и нанесенных катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при  $77,4 \text{ K}$  на сорбтометре («Катакон», Россия).

Таблица 1

### Показатели технического углерода марки П145

Размер частиц, нм	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем пор с размерами 5–50 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
18–25	0,83	0,51	114

Фазовый состав массивного карбида молибдена и нанесенного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  был определен методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 Advance (Bruker, Германия) в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с длиной волны 1,5417 Å. Напряжение и ток накала составляли 40 кВ и 40 мА соответственно, шаг сканирования  $2\theta = 0,02^\circ$ .

Строение нанесенного карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  было изучено методом электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2100 (JEOL, Япония).

Кислотные свойства массивного карбида молибдена и нанесенного карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  были изучены посредством температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. Для ТПД-эксперимента использовали смесь 10 об.%  $\text{NH}_3$  в гелии. Перед ТПД-экспериментом образец предварительно восстанавливали в потоке 10 %  $\text{H}_2$  —  $\text{Ar}$  до 400 °С, выдерживали при этой температуре в течение 120 мин, продували гелием в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до температуры 100 °С. Адсорбцию аммиака проводили в течение 60 мин, затем слабосвязанный аммиак убирали продувкой гелия при этой же температуре в течение 60 мин. ТПД аммиака проводили при 100–400 °С со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 °С/мин. Скорость потока аммиака через реактор с образцом составляла 50 см<sup>3</sup> (STP)/мин.

Каталитическую активность карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  оценивали проточным интегральным методом в процессе превращения модельной смеси, содержащей 0,75 мас.% дибензотиофена и 99,25 мас.% *n*-гептана. Превращение модельной смеси проводили при температуре 320 °С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и отношении водород/сырье, равном

600. Продолжительность испытания составляла 6 ч, пробы жидких продуктов отбирали через 2, 3, 4, 5, 6 ч. Анализ состава сырья и продуктов процесса осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хромос ГХ-1000» («Хромос», Россия) с плазменно-ионизационным детектором. Продуктовую смесь разделяли в колонке HP PONA (J&W Scientific, США) длиной 100 м и внутренним диаметром 0,255 мм с неподвижной жидкой фазой DB-1 толщиной слоя 1,00 мкм, в качестве газа-носителя использовали аргон.

Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы «Хромос» (разработчик ОАО «Химаналитсервис», Россия). Идентификацию пиков на хроматограмме проводили по временам удерживания компонентов.

Количественный состав продуктов реакции ( $S_i$ ) оценивали как отношение массы продукта ( $G_i$ ) к массе превращенного компонента сырья ( $G_{x0} - G_x$ ):

$$S_i = \frac{G_i}{G_{x0} - G_x} 100.$$

## Результаты и обсуждение

### Химический состав и размер частиц катализаторов

Для массивного карбида молибдена и карбидсодержащего катализатора на углеродном носителе методом лазерной дифракции для массивного катализатора и методом оптической микроскопии для нанесенного катализатора был определен размер частиц. Методом АЭС-ИСП было определено содержание металлов в образцах катализаторов, а методом низкотемпературной сорбции азота была определена удельная адсорбционная площадь поверхности образцов. Результаты приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что размер частиц нанесенного карбидсодержащего катализатора составляет 1–5 мкм, в то время как для массивного карбида молибдена размер частиц на порядок

Таблица 2

**Характеристики массивного карбида молибдена и нанесенного катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , полученных методом механической активации**

Образец	Размер частиц, мкм	Содержание металлов, мас. %			Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
		Mo	Fe	Zn	
Нанесенный $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$	1–5	10,3	8,8	–	94
Массивный $\text{Mo}_2\text{C}$	10–15	24,6	10,5	48	3

больше и составляет 10—15 мкм. Очевидно, что для массивного катализатора размер частиц в основном определяется размером частиц исходного оксида молибдена, а проведение его механической активации и участие оксида молибдена в реакции карбидизации практически не приводит к изменению размера частиц оксида.

В случае нанесенного карбидсодержащего катализатора в процессе МА происходит разрушение пропитанных сажевых частиц до агрегатов размером менее 5 мкм. Сопоставляя полученные результаты по размерам частиц массивного и нанесенного карбидов, можно предположить, что нанесенный карбидсодержащий катализатор, являясь более высокодисперсным материалом, будет проявлять более высокую активность в «slurry» процессах. Также следует отметить и высокую удельную площадь поверхности  $S_{\text{ВЕТ}} = 94 \text{ м}^2/\text{г}$  нанесенного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , которая меньше удельной площади поверхности углеродного носителя на 15—20 %.

В составе массивного карбида молибдена и нанесенного карбидсодержащего катализатора, полученных методом механической активации, присутствует Fe (см. табл. 2), что является результатом намола мелющих тел в процессе механической активации, причем количество железа в механоактивированных образцах сопоставимо с количеством молибдена.

### Фазовый состав и строение катализаторов

На рис. 1 представлена дифрактограмма массивного карбида молибдена, полученного в ходе механической активации смеси оксида молибдена, цинка и технического углерода П145. Как видно из дифрактограммы, в образце отсутствуют фазы углерода и оксидов молибдена, что может свидетельствовать о полноте протекания реакции карбидизации  $\text{MoO}_3$  в процессе механической активации стехиометрической композиции  $\text{MoO}_3 + \text{C} + \text{Zn}$ .

На рис. 2 представлена дифрактограмма нанесенного карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , полученного методом механической активации технического углерода П145, пропитанного по влагоемкости водным раствором парамолибдата аммония в инертной атмосфере в течение 30 мин, а на рис. 3 представлена дифрактограмма механоактивированной композиции после прокаливания в инертной атмосфере при температуре 800 °С в течение 30 мин. При сопоставлении дифракто-

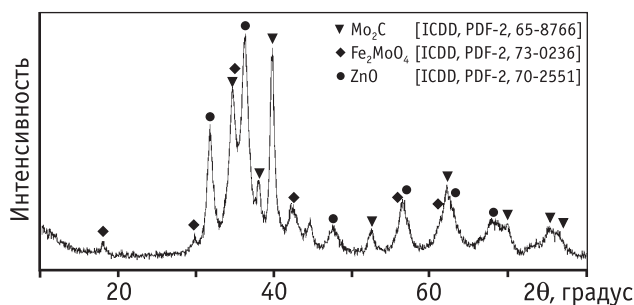


Рис. 1. Дифрактограмма массивного карбида молибдена, синтезированного методом механической активации (режимы механической активации и состав смеси – в тексте статьи)

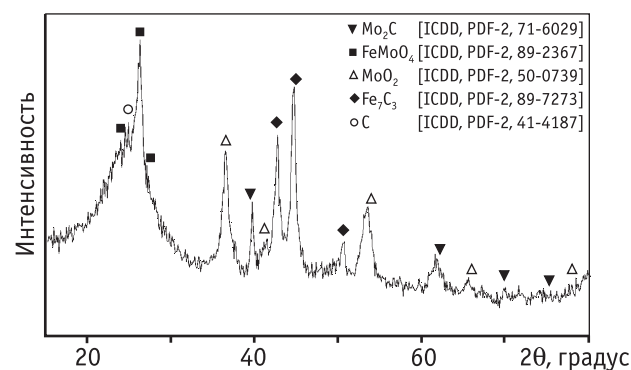


Рис. 2. Дифрактограмма нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , синтезированного методом механической активации (режимы механической активации и состав смеси – в тексте статьи)

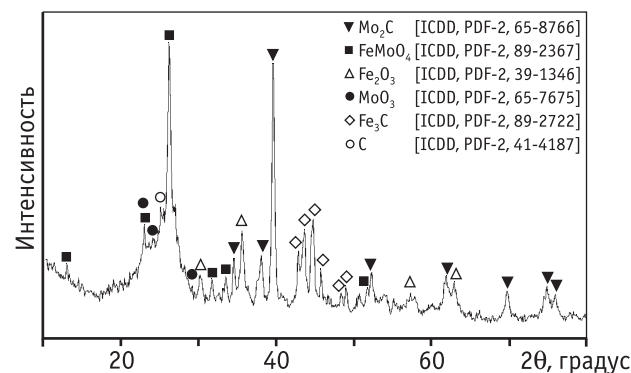
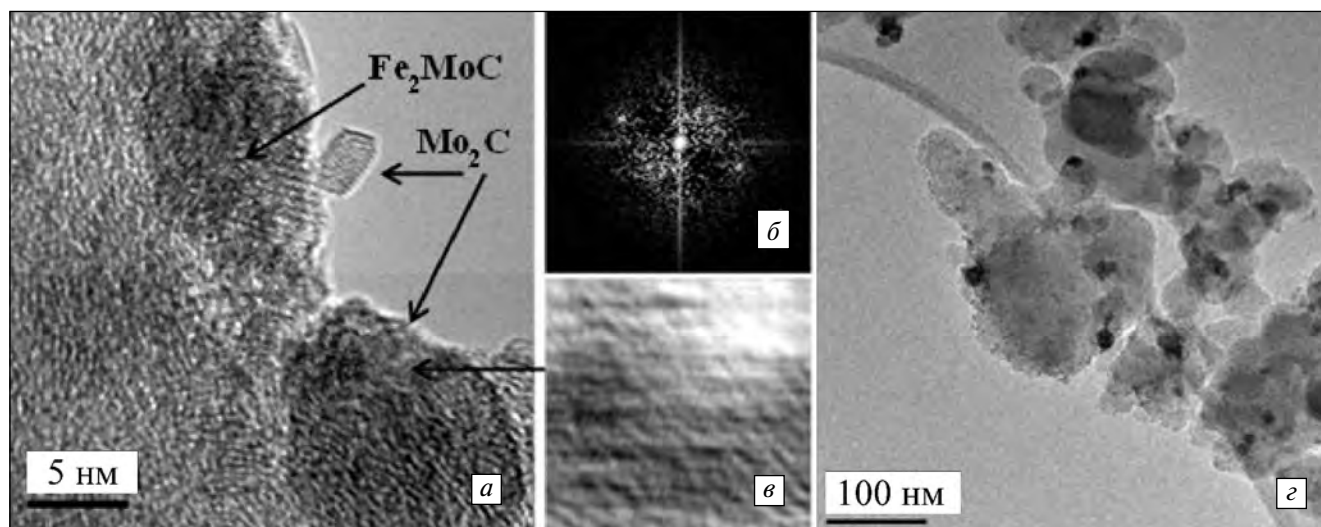


Рис. 3. Дифрактограмма нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , синтезированного методом механической активации с последующим прокаливанием (режимы механической активации и состав смеси – в тексте статьи)

грамм видно, что фазовый состав образцов подобен. В обеих композициях присутствуют фазы углерода, карбидов железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{C}$ , молибдата железа  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)$ , оксидов молибдена  $\text{MoO}_3$  или  $\text{MoO}_2$  и



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические снимки нанесенного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  (а, з), полученного методом механической активации и прокаливания в инертной атмосфере; электронограмма (б) и изображение кристаллической решетки (в)  $\text{Mo}_2\text{C}$ , полученные с участка, отмеченного стрелкой

карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  гексагональной модификации. Следует отметить, что форма пика карбида молибдена после прокаливания изменяется, свидетельствуя о более высокой окристаллизованности прокаленного соединения.

На рис. 4, а–г представлены электронно-микроскопические снимки нанесенного катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  после стадий МА и прокаливания в инертной атмосфере. Было проведено также электронно-микроскопическое исследование образцов катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  после МА (на рисунке не показано) и установлено, что размеры первичных частиц карбида молибдена в образце катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  после МА составляют 5–10 нм, причем для этих образцов наблюдались как конгломераты частиц сложного состава, так и отдельно расположенные частицы фаз  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{MoC}$ . После прокаливания образца размеры частиц карбидов молибдена и железа ( $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{MoC}$ ) уменьшились до 2–5 нм (см. рис. 4, а, з).

Анализ рис. 4, з свидетельствует о присутствии в данном катализаторе развитой мезопористой структуры, которая, вероятно, определяется мезопористой структурой исходной углеродной матрицы, сохраняемой в процессе МА при выбранных режимах, и в которую при МА внедряются частицы карбидов молибдена и железа.

Анализируя ЭМ изображения, можно также отметить равномерное распределение частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{MoC}$  по углеродной матрице (см. рис. 4, з).

Таким образом, проведенное электронно-микроскопическое исследование позволяет сделать вывод о том, что применение метода МА в инертной среде дает возможность получать пористый высокодисперсный катализатор, в котором в углеродной матрице равномерно распределены окристаллизованные частицы карбидов молибдена и железа ( $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{MoC}$ ) с размерами 2–5 нм.

### **Кислотные свойства катализаторов**

Для оценки кислотных свойств карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  и массивного карбида молибдена использовалась температурно-программируемая десорбция (ТПД) аммиака. На рис. 5 показан спектр ТПД  $\text{NH}_3$  для массивного карбида молибдена (кривая 1) и нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  (кривая 2).

Как видно из рисунка, спектр ТПД нанесенного катализатора представляет собой широкий профиль с одним несколько размытым максимумом при 205–216 °С и с протяженным в область более высоких температур плечом. Подобный профиль ТПД может указывать на наличие кислотных центров различной силы, поскольку известно, что для слабых кислотных центров характерна десорбция аммиака с максимумом при 160 °С, в то время как для центров средней силы характерной является десорбция аммиака при температуре выше 300 °С [32]. Количество десорбированного аммиака для нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  составляет



**Рис. 5.**  $\text{NH}_3$ -ТПД спектр для массивного карбида молибдена (1) и нанесенного карбидсодержащего катализатора (2), полученных методом механической активации

118 мкмоль/г, и это значение совпадает с количеством десорбированного аммиака, приведенного в [33] для нанесенного катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием 2 %  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Спектр ТПД аммиака на массивном карбиде молибдена (см. рис. 5, кривая 2) свидетельствует о присутствии незначительного количества (16 мкмоль/г) в основном слабых кислотных центров со слабо выраженным максимумом при 165 °С.

Таким образом, результаты по термодесорбции аммиака свидетельствуют о том, что кислотная активность массивного карбида молибдена по сравнению с таковой для нанесенной композиции относительно невысока, поэтому можно ожидать, что каталитическое действие массивного карбида молибдена может оказаться менее интенсивным и будет, в основном, проявляться за счет активных центров карбидов молибдена и железа, а также присутствующих в составе механоактивированного образца  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{MoO}_4$  (см. рис. 1), не вступивших в реакции карбидизации.

### **Каталитические испытания нанесенного катализатора в модельных реакциях**

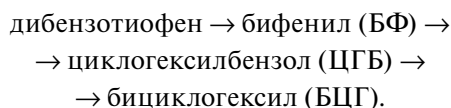
Каталитические испытания нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  были проведены в модельных реакциях обессеривания дибензотиофена и ароматизации алканов.

На рис. 6 показаны зависимости конверсии дибензотиофена (ДБТ) и гептана от времени контакта при использовании нанесенного карбидсодержащего катализатора  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ .

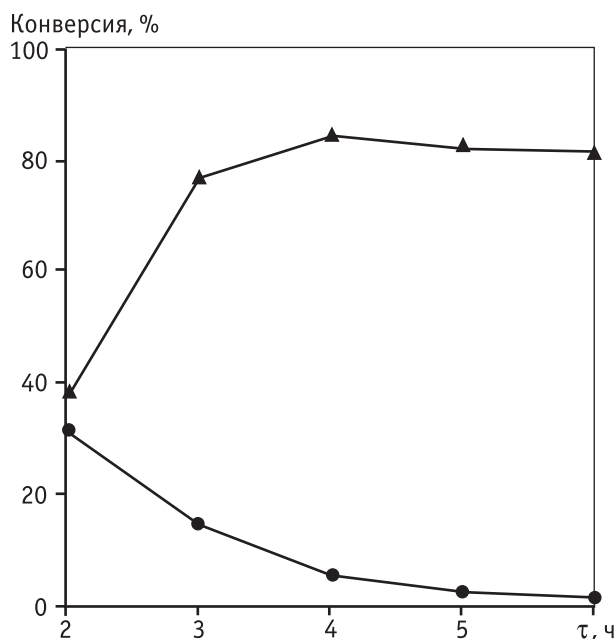
Как видно из рис. 6, конверсия ДБТ при времени контакта 2 ч составляет 38 %. Увеличение времени

реакции до 3 ч приводит к возрастанию конверсии ДБТ до 80 %, которая в течение всего времени испытания (6 ч) практически не меняется и остается на уровне 80–85 %.

Состав продуктов реакции обессеривания ДБТ приведен на рис. 7, а. Известно, что наиболее вероятной схемой последовательных реакций превращения ДБТ [34] является следующая:

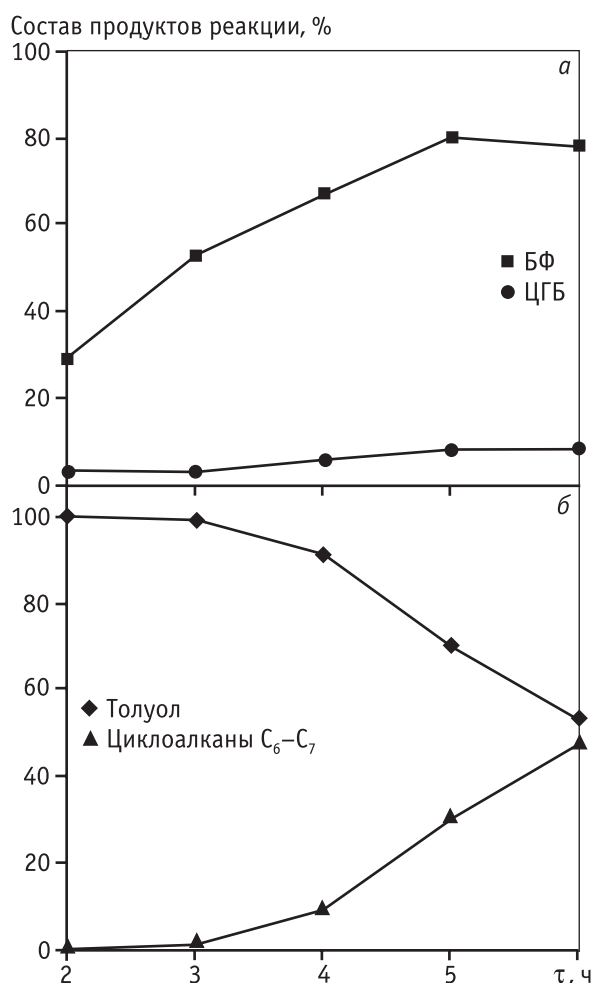


Как видно из рис. 7, а, продуктами реакции обессеривания ДБТ на карбидсодержащем катализаторе  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  являются бифенил (БФ) и циклогексилбензол (ЦГБ), причем содержание БФ в составе продуктов реакции при увеличении времени контакта от 2 до 6 ч возрастает от 30 до 60–70 %, а содержание ЦГБ в течение всего времени протекания реакции (2–6 ч) не превышает 9 %. Полученные результаты (см. рис. 6 и 7, а) свидетельствуют о высокой и стабильной гидрообессеривающей активности карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ . Невысокое содержание в составе продуктов реакции ЦГБ, образующегося в результате реакции гидрирования бифенила, и полное отсутствие в составе продуктов



**Рис. 6.** Конверсия дибензотиофена (▲) и гептана (●) в модельных реакциях на карбидсодержащем нанесенном катализаторе  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ . Условия испытания: 320 °С, 3,5 МПа, массовая скорость подачи сырья – 2 ч<sup>-1</sup>, отношение водород/сырье – 600





**Рис. 7.** Состав продуктов, образующихся в реакциях обессеривания дибензотиофена (а) и ароматизации гептана (б), полученных на нанесенном катализаторе состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$

реакции более гидрированного продукта — бициклогексила — свидетельствуют о низкой гидрогенизационной активности испытуемого катализатора.

Второй компонент реакционной модельной смеси — *n*-гептан.

Известно [33], что бифункциональные катализаторы, имеющие в своем составе активные центры в виде карбидов металлов и кислотные центры, успешно работают в реакциях прямой конверсии алканов в ароматические соединения.

На рис. 6 показана конверсия гептана на нанесенном карбидсодержащем катализаторе. Как видно из рисунка, при времени реакции 2 ч конверсия гептана составляет 31,2 % и при увеличении времени реакции до 6 ч снижается до 1,3 %.

Состав продуктов реакции превращения гептана приведен на рис. 7, б. Как видно из рисунка, при

времени реакции 2 и 3 ч селективность по толуолу составляет 100 %, и при увеличении времени до 6 ч содержание толуола в продуктах превращения снижается до 53 %, причем количество алканов и циклоалканов  $\text{C}_6\text{--C}_7$  в этой смеси продуктов реакции составляет 47 %.

На основании результатов проведенного исследования можно заключить, что разработанные методики позволили синтезировать массивные карбиды молибдена (методом механической активации на воздухе) и нанесенные карбидсодержащие катализаторы состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  (методом механической активации в инертной атмосфере). Проведенные каталитические испытания нанесенного карбидсодержащего катализатора в реакциях гидрообессеривания ДБТ и ароматизации алканов показали высокую эффективность работы катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ .

## Выводы

1. Впервые разработаны способы получения массивного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  и нанесенного карбидсодержащего катализатора состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  с использованием метода механической активации, для которых в качестве источника углерода и углеродного носителя выбран технический углерод с размерами первичных частиц 18–25 нм.

2. С использованием комплекса физико-химических методов, таких как элементный анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия высокого разрешения, температурная десорбция аммиака, изучены строение и свойства полученных карбидных систем.

3. Установлено, что в составе нанесенного и массивного катализаторов молибден находится в виде хорошо окристаллизованных карбидных и оксидных фаз, а в нанесенном катализаторе металло-карбидные частицы равномерно распределены на поверхности пористого углеродного носителя и имеют размер 2–5 нм.

4. Проверена кислотность карбидных фаз катализаторов и показано, что оба катализатора имеют кислотные центры, при этом нанесенный катализатор обладает более сильной кислотностью и большей концентрацией таких центров.

5. Проведены каталитические испытания нанесенного карбидсодержащего катализатора в модельных реакциях гидрообессеривания дибензотиофена и ароматизации алканов и показано, что катализа-



тор состава  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$  проявляет высокую активность в этих реакциях.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИППУ СО РАН Савельевой Г.Г.

за измерение удельной площади поверхности и Шиловой А.В. за определение элементного состава катализаторов.

## Литература

1. Хавкин В.А., Соляр Б.З., Гуляева Л.А. // Мир нефтепродуктов. 2008. № 2. С. 8—12.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002.
3. Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Elmouchnino J., Fixari B., Le Perchec P. // Applied catalysis A: General. 1993. Vol. 94. P. 1—16.
4. Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. // Energy&Fuels. 2007. Vol. 21, № 6. P. 3057—3062.
5. Anderson R.F., Olson R.K., Hatchings L.E. et al. // Future heavy crude tar sands, 2<sup>nd</sup> International Conference. (Caracas, Venezuela, 7—17 February 1982). MacGraw-Hill, New York, 1984. P. 1189.
6. Menzies M.A., Silva A.E. // Chem. Ing. 1981. Vol. 88, № 4. P. 58—66.
7. Snape C.T., Bolton C., Dosch R.G., Stephens H.P. // Energy&Fuels. 1986. Vol. 3, P. 421.
8. Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 17—24.
9. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3—16.
10. Pat. (US) 5 466 363. Integrated process for hydrotreating heavy oil, then manufacturing an alloy or steel using a carbon-based catalyst / Costandi A. Audeh, Lillian A. Rankel. 1995.
11. Pat. (US) 2010/0224535. Carbon supported catalyst for demetallation of heavy crude oil and residue / Maity S.K., Ancheyta J.J., Alonso M.F., Fukuyama H., Terai S., Uchida M. 2010.
12. Yermakov Y.I., Starsev A.N., Shuropat S.A. et. al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. Vol. 36. P. 65—70.
13. Furimsky E. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 240. P. 1—28.
14. Sayag C., Benkhaled M., Suppan S., Trawczynski J., Djega-Mariadassou G. // Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 275. P. 15—24.
15. Clair T.P.St., Dhandapani B., Oyama S.T. // Catal. Lett. 1999. Vol. 58. P. 169—171.
16. Frauwaïner M.L., Lopez-Linares F., Lara-Romero J., Scott C.E., Ali V., Hernandez E., Pereira-Almao P. // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 394. P. 62—70.
17. Xiang M., Li D., Sun J., She X. // J. Natural Gas Chemistry. 2010. Vol. 19. P. 151—155.
18. Tominaga H., Nagai M. // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 328. P. 35—42.
19. Puello-Polo E., Brito J.L. // Catalysis Today. 2010. Vol. 149. P. 316—320.
20. Szymanska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C., Brodzki D., Diega-Mariadassou G. // Catalysis Today. 2007. Vol. 119. P. 35—38.
21. Pielazec J., Mierzwa B., Medjahdi G., Mareche J.F., Puricelli S., Celzard A., Furdin G. // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 296. P. 232—237.
22. Hyeon T., Fang M., Suslick K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 5492—5493.
23. Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. // J. Catalysis. 1987. Vol. 106. P. 125—133.
24. Guil-Lopez R., Nieto E., Botas J.A., Fierro J.L.G. // J. Solid State Chemistry. 2012. Vol. 190. P. 285—295.
25. Zhu Q., Yang J., Wang J., Li S., Wang H. // J. Natural Gas Chemistry. 2003. Vol. 12. P. 23—30.
26. Xia P., Chen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q. // J. Alloys and Compounds. 2008. Vol. 453. P. 185—190.
27. Knabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Araie A., Saghaï M. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. in Press.
28. Linares C.E., Lopez J., Scaffidi A., Scott C.E. // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 292. P. 113—117.
29. Пат. 2388689 (РФ). Способ получения карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  / Молчанов В.В., Гойдин В.В. 2008.
30. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
31. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Дроздов В.А., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В., Арбузов А.Б., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 910—919.
32. Bej S.K., Benett C.A., Thompson L.T. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 250. P. 197—208.
33. Bartos R., Solymost F. // J. Catalysis. 2005. Vol. 235. P. 60—68.
34. Curtis C.W., Chen J.H., Tang Y. // Energy&Fuels. 1995. Vol. 9, № 2. P. 205—221.