

УДК 542.97, 544.478.1, 665.6/.7

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КИСЛОТНОСТИ НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ И ДЕЗАКТИВАЦИЮ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА

© 2014 г. **П.А. Никульшин,**
В.А. Сальников,
Е.О. Жилкина,
А.А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

С каждым годом потребление энергоносителей возрастает. Согласно сообщению информационного агентства энергии (ИАЭ), мировая потребность в энергии в 2030 г. будет на 60 % больше, чем в 2010 г. [1], а спрос на моторные топлива достигнет 107 млн баррелей в день [2]. Российская Федерация обладает одним из самых больших в мире потенциалов топливно-энергетических ресурсов (более 12 %), к настоящему моменту открыто и разведано более трех тысяч месторождений углеводородного сырья. Большая их часть отличается высокой степенью работанности, поэтому развиваются альтернативные регионы добычи. В ближайшие десятилетия открытия в Российской Федерации нефтегазовых провинций, сопоставимых по масштабам с Волго-Уральскими и Западносибирскими месторождениями и способных кардинальным образом повлиять на уровень добычи, не предвидится. Анализ данных о запасах и потреблении российской нефти гово-

рит о том, что разведанных запасов нефти хватит на 25—30 лет (при нынешнем уровне потребления), а с учетом роста экспорта и потребления на внутреннем рынке — только на 15—18 лет. Необходимо отметить и существенный рост затрат на освоение труднодоступных нефтяных месторождений и переработку нефти, поскольку запасы легких малосернистых нефтей практически исчерпаны. Поэтому снижение энергетической зависимости от природных ископаемых и поиск альтернативных источников энергии для транспорта является на сегодняшний день одной из важнейших задач.

Одним из решений в этой области является использование биологического (возобновляемого) органического сырья для производства моторных топлив и нефтехимических продуктов. Во многих странах, даже в нефте- и газоэкспортирующих, созданы специальные органы исполнительной власти, координирующие реализацию программ в области производства альтернативной энергии. Только в США до 2020 г. в развитие биоэкономики планируется вложить более 150 млрд долл. с целью замены к 2025 г. 25 % потребляемой энергии на биовозобновляемые источники энергии [3]. По прогнозу ИАЭ [1], к 2030 г. мировое производство биотоплива увеличится до 150 млн. т энергетического эквивалента нефти, и ежегодные темпы прироста производства составят 7—9 %.

Сегодня активно ведутся исследования по разработке катализаторов и технологий получения

Никульшин П.А. – канд. хим. наук, докторант, ст. науч. сотрудник.
Тел.: (846) 242-35-80. E-mail: p.a.nikulshin@gmail.ru.

Сальников В.А. – аспирант. Тел. тот же.
E-mail: Viktor_Salnikov89@mail.ru.

Жилкина Е.О. – канд. хим. наук, доцент.
Тел. тот же. E-mail: eozhilkina@mail.ru.

Пимерзин А.А. – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой химической технологии переработки нефти и газа, первый проректор университета.
Тел.: (846) 278-43-01. E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

моторных топлив из возобновляемого углеводородного сырья. Увеличивается объем производства биодизеля, представляющего собой моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительного или животного сырья путем переэтерификации. Данный метод производства требует введения новых производственных мощностей, что повышает себестоимость получаемого биотоплива. Альтернативным решением поставленной задачи является разработка процессов гидрооблагораживания смесей на основе возобновляемого сырья (растительные масла, животные жиры, бioneфть — продукты пиролиза древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности) и нефтяных фракций с их осуществлением на нефтеперерабатывающих предприятиях [4—10]. По мере повышения цен на нефть эти процессы могут обеспечивать более низкую себестоимость топлив по сравнению с получением их из нефтяных фракций. Кроме того, они являются универсальными, поскольку в зависимости от конъюнктуры рынка обеспечивают переработку различных типов углеводородного сырья. Наличие крупных производственных предприятий — нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов — позволяет с минимальными затратами организовать производство моторных топлив из возобновляемых ресурсов на существующих мощностях.

Хотя способ гидроочистки смесевое нефтяного и растительного (животного) сырья известен, в промышленной практике обычно ограничиваются использованием сырья с малым количеством последнего (менее 5 об.%). Сущность гидроочистки заключается в том, что на установке гидрооблагораживания помимо гидродесульфуризации нефтяного сырья происходит химическое превращение соединений растительного происхождения в углеводороды, идентичные по своему составу компонентам нефтяных фракций. Главным преимуществом данного процесса является отсутствие побочных продуктов и интеграция в существующую схему нефтеперерабатывающего завода [4—12].

Существенной проблемой при переработке смесевое сырья с высокой концентрацией растительных (животных) компонентов является повышенное смоло- и коксообразование [6, 8, 10, 13]. Наиболее часто при гидродеоксигенации (ГДО) растительного сырья используют традиционные катализаторы гидроочистки Ni(Co)Mo/Al₂O₃. Однако они быстро дезактивируются в результате восстановления активной фазы и отложений кокса [8, 14, 15].

В настоящее время исследуются и разрабатываются следующие основные каталитические системы для ГДО растительного сырья: сульфиды переходных металлов (Co(Ni)MoS, Co(Ni)WS), нанесенные на Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, углерод, цеолиты и мезопористые силикаты [8, 11, 16—31]; нанесенные на различные носители металлы (Ni, Cu, Pt, Pd и их смешанные композиции) [13, 32—42]; фосфиды, нитриды и карбиды переходных металлов [43—45]. Основными катализаторами для ГДО растительного сырья являются сульфидные катализаторы, а также катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh). Применение благородных металлов при гидропереработке смесевое сырья, содержащего значительное количество гетероатомных соединений, нецелесообразно из-за их быстрой дезактивации. Поэтому основой катализаторов, предназначенных для совместной гидропереработки растительного и нефтяного углеводородного сырья, являются сульфиды переходных металлов; это обеспечивает катализаторам стабильность и коммерческую привлекательность.

Состав сульфидных катализаторов оказывает существенное влияние на их каталитические свойства в реакции ГДО. Как и в случае реакций гидрообессеривания, совместное использование Ni(Co) и Mo(W) приводит к синергетическому эффекту в ГДО [17, 20, 21, 26, 30]. Тип промотора существенно влияет не только на активность, но и на селективность реакций ГДО. В литературе можно отметить противоречия относительно сравнительной активности NiMo(W)S и CoMo(W)S каталитических систем. Так, в [17, 20, 21, 24] отмечается, что NiMoS системы обладают более высоким синергетическим эффектом, чем CoMoS, тогда как в [25] установлена обратная зависимость. В [23] делается заключение, что NiMoS в ГДО лучше, чем NiWS, а в [29] показано, что NiWS более эффективен, чем CoMoS. Такие расхождения могут быть обусловлены не только отличиями в природе активных центров катализаторов и применяемых носителей, но и разницей в составе частиц активной фазы и их морфологии.

Природа носителя также оказывает существенное влияние на каталитические свойства. Так, в случае нанесенного MoS₂ оксид титана более благоприятен для катализа, чем оксид алюминия [27]. В случае нанесенных CoMoS систем наибольшая активность достигается при использовании оксида циркония [27]. Носитель оказывает существенное влияние на селективность и дезактивацию катализаторов [13, 14, 16, 27].

Ранее в результате проведенных исследований нами были разработаны катализаторы глубокой гидроочистки нефтяных фракций [46–50]. В качестве предшественников наноразмерной Co(Ni)MoS фазы II типа были использованы гетерополисоєдинения (ГПС) различных типов [46, 48, 51, 52]. Было показано, что тип гетероатома ГПС структуры Андерсона оказывает существенное влияние на каталитические свойства сульфидов переходных металлов в реакциях гидрогенолиза тиофена, гидрирования бензола и в гидроочистке дизельной фракции [47, 48, 52]. Кроме того, установлено, что зауглероживание оксида алюминия приводит к увеличению активности катализаторов в реакциях гидродесульфурзации и гидрирования [47, 54].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава и кислотности нанесенных сульфидных катализаторов, полученных с использованием ГПС структур Андерсона и Кеггина и модифицированных Al_2O_3 носителей, на их активность и дезактивацию в гидродеоксигенации гваякола, который наиболее часто используется в качестве модельного соединения бионефти [8, 13, 15, 16, 26–28, 32, 39, 42, 44, 45].

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Для приготовления катализаторов использовали носители: а) оксид алюминия Al_2O_3 , полученный из гидроксида алюминия (псевдобемит) AlOOH компании SASOL (Германия); б) образцы оксида алюминия, модифицированные цеолитом BETA (обозначен как Al_2O_3 -BETA) и ZSM-5 (обозначен как Al_2O_3 -ZSM-5) компании Zeolyst (США) в аммонийной форме; в) зауглероженный оксид алюминия C_6/Al_2O_3 ; г) сибунит. Текстуальные характеристики носителей представлены в табл. 1.

Для приготовления цеолитсодержащих носителей порошок AlOOH (влажность 20 %) смешивали с цеолитом (ZSM-5 или BETA) в массовом соотношении 90 : 10. Смесь пептизировали азотной кислотой, полученную массу формовали экструзией. Экструдаты сушили при температурах 60, 80 и 110 °С по 2 ч, затем прокаливали при 550 °С в течение 2 ч. Аналогичным образом получены экструдаты немодифицированного Al_2O_3 .

Зауглероженный оксид алюминия (C_6/Al_2O_3) получали методом пиролиза глицерина в присутствии Al_2O_3 при 600 °С в среде азота в течение 2 ч [47,

Таблица 1
Состав и физико-химические характеристики использованных носителей

Носитель	Содержание		Текстуальные характеристики		
	Углерод, мас. %	Кислотные центры, мкмоль $NH_3/г$	$S_{БЭТ}$, $m^2/г$	V_p , $cm^3/г$	$R_{эф}$, Å
Al_2O_3	–	200	208	0,62	48,0
Al_2O_3 -ZSM-5	–	233	240	0,67	48,3
Al_2O_3 -BETA	–	308	263	0,66	48,5
C_6/Al_2O_3	5,6	142	184	0,49	47,9
Сибунит	99,4	10	233	0,41	19,1

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности; V_p – объем пор; $R_{эф}$ – эффективный радиус пор.

54]. Содержание углерода контролировали методом совмещенного термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при следующих условиях: нагрев до 600 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке воздуха с расходом 100 мл/мин.

Было приготовлено две серии катализаторов. Катализаторы 1-й серии готовили методом однократной пропитки Al_2O_3 по влагоемкости раствором в 10 %-ном перексиде водорода гетерополисоєдинения структуры Андерсона $(NH_4)_{6-x}[X^x(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot nH_2O$ (далее XMo_6 ГПС) с центральными гетероатомами, являющимися *d*-элементами 4-го и *p*-элементом 3-го периода ($X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al$). Синтез ГПС осуществляли по известным методикам [47, 48]. Состав и структуру соединений подтверждали методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Расчетное содержание молибдена в катализаторах составляло 10 мас. %.

Катализаторы 2-й серии (обозначены как $Co_6(LK)-PMo_{12}/Al_2O_3$, где ЛК – лимонная кислота) готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости пропиточным раствором 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты (далее PMo_{12} ГПК) и цитрата кобальта. В качестве носителей использовали сибунит, оксид алюминия, модифицированные цеолитами образцы Al_2O_3 , а также зауглероженный оксид алюминия. Расчетное содержание молибдена в катализаторах составляло 13 мас. %, кобальта – 4 мас. %. После пропитки синтезированные катализаторы сушили при температурах 80, 100, 120 °С по 2 ч.

Таблица 2

Состав и физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %		Co(Ni)/Mo	Текстурные характеристики		
	Co(Ni)	Mo		$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	$R_{эф}$, Å
CrMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	9,2	–	147	0,37	45,5
MnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	9,2	–	130	0,33	47,6
FeMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	10,0	–	129	0,38	45,6
CoMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	1,1	10,0	0,18	128	0,36	45,5
NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	1,0	9,6	0,17	139	0,37	45,5
CuMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	9,4	–	149	0,40	45,5
ZnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	8,9	–	150	0,38	45,4
GaMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	8,8	–	144	0,38	45,4
AlMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	–	10,1	–	144	0,37	45,4
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	3,9	12,7	0,50	175	0,25	45,8
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ -ZSM-5	3,9	12,7	0,50	192	0,31	46,7
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ -BETA	4,0	12,5	0,52	196	0,31	46,7
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /C ₆ /Al ₂ O ₃	4,0	12,6	0,52	165	0,20	45,6
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Сибунит	3,9	12,7	0,50	210	0,21	19,2

В готовых катализаторах контролировали содержание металлов (табл. 2) на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS.

Определение физико-химических характеристик образцов

Текстурные свойства синтезированных носителей и катализаторов определяли на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,05 \pm 0,30$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитаны по десорбционной кривой с использованием модели ВЖН.

Для определения фазового состава образцов носителей и катализаторов использовали рентгеновский дифрактометр ARLX'TRA (Cu — анод, K_{α} — излучение, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 38 мА, 43 кВ со скоростью сканирования 2°/мин).

Кислотные свойства носителей определяли по термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака. Предподготовка образцов включала: прокалывание в потоке гелия при 550 °С в течение 1 ч, охлаждение до 60 °С, обработку при этой температуре смесью NH₃/N₂ (10 : 90 об.%) в течение 15 мин, отдувку слабосвязанного аммиака в потоке гелия при 100 °С в

течение 1 ч, охлаждение до 60 °С. Условия анализа: линейный нагрев образца со скоростью 8 °С/мин до температуры 750 °С в потоке гелия 30 мл/мин.

Каталитические испытания

Каталитические свойства образцов определяли на проточной установке под давлением водорода в реакции ГДО гваякола. В трубчатый реактор внутренним диаметром 8 мм загружали 0,3 г катализатора (фракция 0,25–0,5 мм), разбавленного 1 см³ карбида кремния SiC (фракция 0,2–0,4 мм). В качестве сырья использовали смесь гваякола (3 мас.%) с диметилдисульфидом (1 мас.% серы) в толуоле, внутренним стандартом являлся гексадекан (1 мас.%).

Сульфидирование образцов катализаторов проводили *in situ* смесью сульфидирующего агента диметилдисульфида (ДМДС, компании Arkema, Франция) в толуоле (содержание серы 6 мас.%) при следующих условиях: объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 2 ч⁻¹, давление водорода 3,0 МПа, подъем температуры до 340 °С в течение 24 ч. Каталитические испытания проводили при следующих условиях: температура 260 °С; давление 3,0 МПа; соотношение водород:сырье равно 500 н.л/л; ОСПС 80 ч⁻¹. «Холостым» экспериментом (без гваякола) было установлено, что толуол устойчив в выбранных условиях испытания. Гваякол также не подвергался

термическим превращениям при проведении эксперимента без катализатора. Установка включала в себя блоки задания, поддержания и контроля температуры, давления, расхода ВСГ и расхода сырья. В реакторе поддерживалась точностью параметров: температура ± 1 °С, давление $\pm 0,05$ МПа, расход сырья $\pm 0,2$ мл/ч, расход водорода $\pm 0,2$ л/ч. Отбор жидких катализаторов осуществляли каждые 0,5–1,0 ч с последующей идентификацией их химического состава методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой OV-101). ГХ-анализ газовой фазы после сепаратора показывал, что кроме водорода и сероводорода был обнаружен метан (в количестве не более 0,5 об.%). Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания коммерчески доступных соединений и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Чтобы оценить степень дезактивации катализаторов, каждый опыт проводили в течение 15 ч. После 8–10 ч непрерывных испытаний активность всех исследованных образцов и селективность процесса оставались на исходном уровне. Массовый баланс во всех экспериментах был близок к 97 %.

Активность катализаторов оценивали по стационарному значению конверсии гваякола:

$$x_{\text{Gua}} = \frac{C_{\text{Gua}}^0 - C_{\text{Gua}}}{C_{\text{Gua}}^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_{Gua}^0 — концентрация гваякола в модельной смеси, мас.%; C_{Gua} — концентрация гваякола в катализате, мас.%; x_{Gua} — конверсия гваякола, %.

Степень удаления кислорода x_{HDO} оценивали как долю кислорода (мол.%), удаленного из исходного количества гваякола на пути всей цепочки его превращений [55]:

$$x_{\text{HDO}} = \left[1 - \frac{n_{\text{PhOH}} + n_{\text{Cre}} + n_{\text{Cyc}} + 2(n_{\text{Gua}} + n_{\text{Cat}} + n_{\text{MeCat}})}{2n_{\text{Gua}}^0} \right] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где n_{Gua}^0 и n_{Gua} — количество гваякола в сырье и катализате соответственно, моль; n_{PhOH} , n_{Cre} , n_{Cyc} , n_{Cat} , n_{MeCat} — количество фенола, крезолов, циклогексанола и циклогексанона, пирокатехина и метилпирокатехина в катализате соответственно, моль.

Дополнительными экспериментами было установлено, что реакция ГДО гваякола описывается кинетическим уравнением 1-го порядка по гваяколу и нулевого — по водороду, что совпадало с резуль-

татами [56]. Константы скорости превращения гваякола и эффективной скорости деоксигенации компонентов смеси рассчитывались по уравнению

$$k_{\text{Gua(HDO)}} = -\frac{F}{W} \ln(1 - x_{\text{Gua(HDO)}}), \quad (3)$$

где F — расход гваякола, г/ч; W — масса катализатора, г; $x_{\text{Gua(HDO)}}$ — конверсия гваякола или степень гидродеоксигенации, %.

Степень дезактивации катализаторов в гидродеоксигенации гваякола (Dd_{Gua}) и удалении кислорода (Dd_{HDO}) рассчитывали по формуле:

$$Dd_{\text{Gua(HDO)}} = \left(\frac{x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}} - x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{s}}}{x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}}} \right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $Dd_{\text{Gua(HDO)}}$ — степень дезактивации катализатора в ГДО гваякола или удалении кислорода после 15 ч непрерывной работы, %; $x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}}$ — начальная конверсия гваякола или степень удаления кислорода, %; $x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{s}}$ — стационарная конверсия гваякола или степень удаления кислорода после 15 ч непрерывной работы, %.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы полученных носителей приведены на рис. 1. В образцах оксида алюминия фиксируется низкотемпературная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF № 48-367), а также реплики при 2θ , равном 23 и 24° и малых углах рассеяния, характерных для кристаллитов используемых цеолитов [57, 58]. РФА образцов катализаторов показал отсутствие сигналов, относящихся к объемным сульфидам переходных металлов или каким-либо оксисульфидным частицам, что объясняется ультрадисперсным состоянием активного компонента, поскольку кристаллиты сульфидной активной фазы, получаемые из ГПС, имеют размеры 2,8–4,4 нм [47, 48, 51].

Полученные носители близки по удельной площади поверхности, которая варьируется в пределах

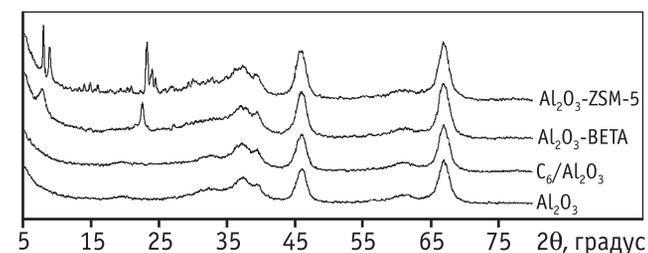


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных носителей

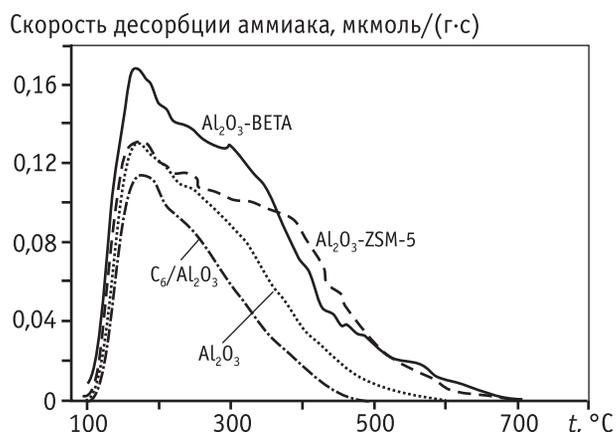


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака на образцах модифицированных носителей

184–263 м²/г, средний радиус пор равен приблизительно 48 Å, за исключением сибунита, для которого эта величина составляет 19,1 Å.

Модифицированные носители различались количеством (см. табл. 1) и силой кислотных центров (рис. 2). Введение цеолитов, как и ожидалось, приводит к увеличению количества кислотных центров с 200 до 308 мкмоль NH₃/г, а также к появлению более

сильных кислотных центров, так как максимумы на кривых ТПД аммиака для образцов Al₂O₃-BETA и Al₂O₃-ZSM-5 смещены в область более высоких температур по сравнению с кривой образца исходного Al₂O₃. Для образца зауглероженного оксида алюминия C₆/Al₂O₃ количество кислотных центров снижается с 200 до 142 мкмоль NH₃/г, что свидетельствует о том, что кокс формируется на кислотных центрах оксида алюминия и блокирует их.

Состав и текстурные характеристики приготовленных катализаторов представлены в табл. 2. Содержание молибдена составляло в образцах 1-й серии 8,8–10,1 мас.%, 2-й серии — 12,5–12,7 мас.%. Катализаторы имели практически одинаковый средний радиус пор (45,5 Å), исключая катализатор на основе сибунита. Близкие значения содержания металлов и текстурных характеристик полученных катализаторов позволяли корректно провести сравнение их каталитических свойств.

Основными продуктами реакции ГДО гваякола являлись фенол и пирокатехин, образующиеся по маршрутам деметоксилирования и деметилирования гваякола (см. схему); в небольших количествах (до 5 мас.% каждого) присутствовали *орто*-крезол,

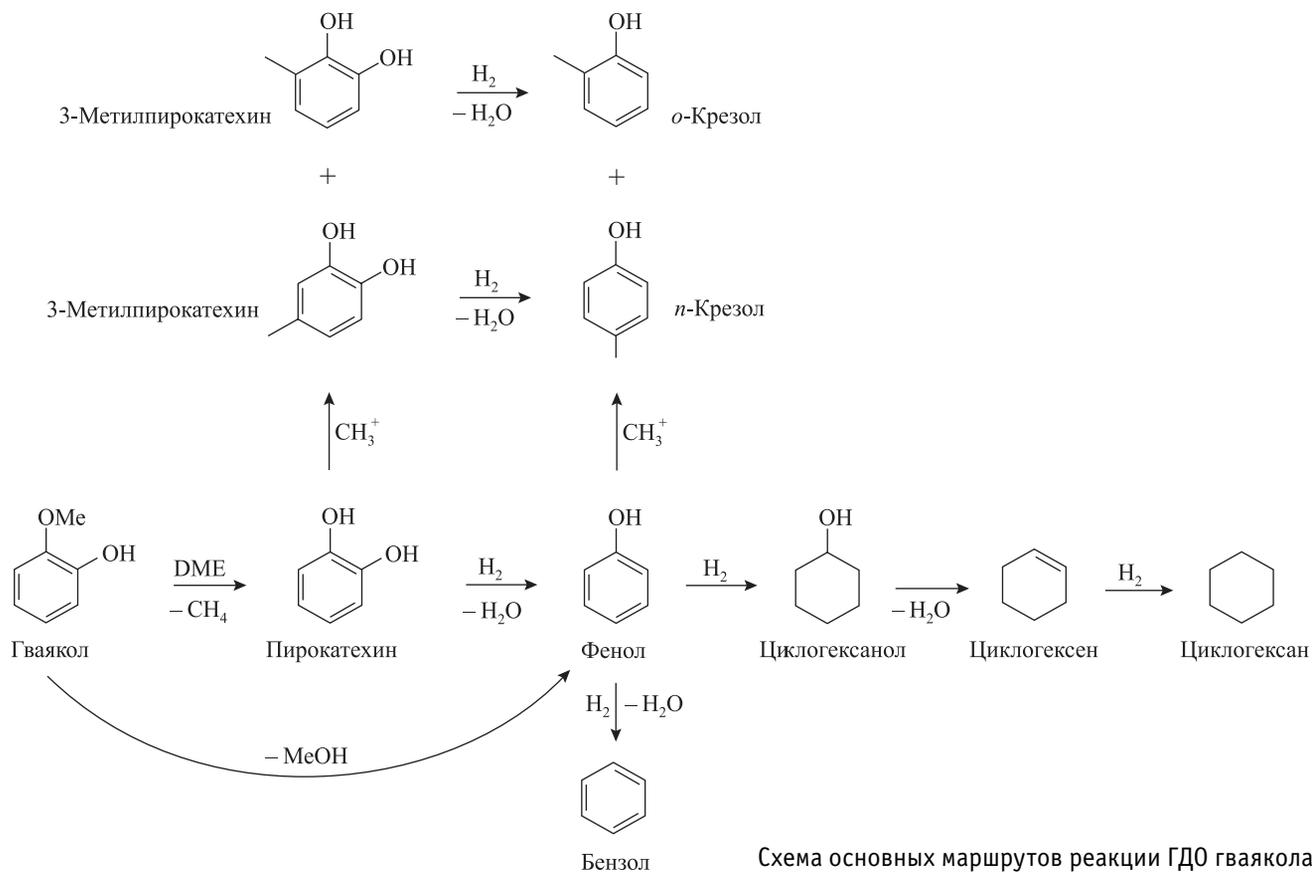


Схема основных маршрутов реакции ГДО гваякола

Таблица 3
Каталитические свойства синтезированных катализаторов в ГДО гваякола

Катализатор	Конверсия, %		Константа скорости $\times 10^2, \text{с}^{-1}$		Степень дезактивации, %	
	x_{Gua}	x_{HDO}	k_{Gua}	k_{HDO}	Dd_{Gua}	Dd_{HDO}
CrMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	15	7,9	0,35	0,18	12	36
MnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	12	5,5	0,28	0,13	39	51
FeMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	11	3,4	0,26	0,08	49	73
CoMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	23	8,4	0,59	0,19	23	37
NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	19	7,0	0,46	0,16	54	78
CuMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	11	3,3	0,26	0,07	63	65
ZnMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	11	3,7	0,26	0,09	46	70
GaMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	15	8,9	0,37	0,21	28	38
AlMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	14	4,8	0,33	0,11	26	53
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	32	13	0,86	0,30	46	69
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ -ZSM-5	21	5,2	0,53	0,12	65	90
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ -BETA	18	3,4	0,43	0,08	75	94
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /C ₆ /Al ₂ O ₃	39	15	1,11	0,36	31	4
Co ₆ (ЛК)-PMo ₁₂ /Сибунит	36	16	0,99	0,40	6	3

Условия испытаний: 260 °С; 3,0 МПа; соотношение водород : сырье равно 500 л/л; ОСПС 80 ч⁻¹.

циклогексанол и метилпирокатехин, в следовых — пара-крезол. Выход целевых продуктов реакции (бензол, циклогексен и циклогексан) составлял до 5 мас.% каждого. Приведенная схема основных маршрутов реакции ГДО гваякола в целом соответствует установленным ранее при изучении реакций в присутствии сульфидных катализаторов [8, 13, 26, 27].

Результаты каталитических испытаний приготовленных образцов представлены в табл. 3. В серии катализаторов XMo₆ГПС/Al₂O₃ наименее активными оказались образцы с X = Cu, Zn и Fe: конверсия гваякола с их участием составила 11 %, степень удаления кислорода около 3,5 %; наиболее активными были образцы с X = Co и Ni: конверсия гваякола — 23 и 19 %, а степень удаления кислорода — 8,4 и 7,0 % соответственно.

Зависимость активности XMo₆ГПС/Al₂O₃ катализаторов от природы гетероатома показана на рис. 3. Активность выражена константами скоростей ГДО гваякола и деоксигенации кислородсодержащих соединений. Ранее подобные зависимости были получены для катализаторов типа XCr₂S₄ в

реакциях гидрообессеривания тιοфена и гидрирования тетралина, а также при ГДО гваякола в присутствии нанесенных каталитических композиций XMoS/Al₂O₃ [59]. Зависимость гидрообессеривающей и ГИД активностей катализаторов от типа X является вулканообразной, проходящей через мак-

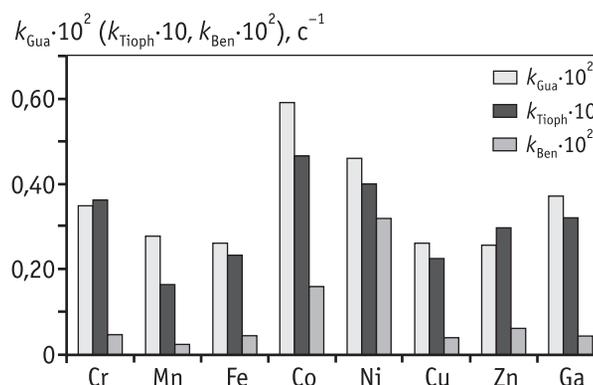


Рис. 3. Константы скорости ГДО гваякола (k_{Gua}), гидрообессеривания тιοфена (k_{Tioph}) и гидрирования бензола (k_{Ben}) в присутствии XMo₆/Al₂O₃ катализаторов, где X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga. Данные по гидрообессериванию тιοфена и гидрированию бензола адаптированы из [48]

симум при $X = \text{Co}, \text{Ni}$. Полученные результаты согласуются с данными [48], установленными нами ранее при изучении поведения этих катализаторов в реакциях гидронолиза тиофена и гидрирования бензола, а также гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии хинолина [60]. Одинаковые закономерности, полученные при изучении реакций гидрирования и гидронолиза различных гетероатомных соединений в присутствии $X\text{MoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, указывают на близкую природу центров гидрирования и гидронолиза.

Установленные закономерности могут быть объяснены исходя из «электронной» теории промотирования сульфидов переходных металлов, сформулированной Chianelli [61]. Роль второго металла X заключается в увеличении или уменьшении электронной плотности на антисвязывающей орбитали Mo в активной смешанной сульфидной фазе $X\text{MoS}$. Увеличение электронной плотности на атомах Mo приводит к ослаблению связей $\text{Mo}-\text{S}$ в активной фазе и, следовательно, к уменьшению энергетических затрат для образования активных центров — анионных вакансий. Это наблюдается в случае $X = \text{Ni}, \text{Co}$. В случае же с элементами, уменьшающими электронную плотность на атомах Mo (например, Cu), наблюдается обратный эффект, что приводит к возрастанию прочности связи $\text{Mo}-\text{S}$ и, следовательно, уменьшению активности катализаторов.

Как видно из рис. 3, значения констант скорости ГДО гваякола приблизительно в 10 раз меньше, чем в гидронолизе тиофена, но больше, чем в гидрировании бензола. Таким образом, активные центры, на которых протекают реакции ГДО, имеют близкую природу с центрами гидрирования и гидрообессеривания, расположенными на ребрах кристаллитов смешанной активной $X\text{MoS}$ фазы. Более медленная реакция ГДО может лимитировать процесс совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья. Для такой гидропереработки важна не только скорость реакций ГДО исходного сырья, но и скорость реакций удаления кислорода из всех кислородсодержащих соединений.

Следует отметить, что скорость удаления кислорода ниже скорости ГДО гваякола (см. табл. 3). Константы скорости этих процессов, полученные на катализаторах, различающихся составом активной фазы и природой носителя, обнаруживают линейную связь (рис. 4), из которой следует, что реакция удаления кислорода может протекать

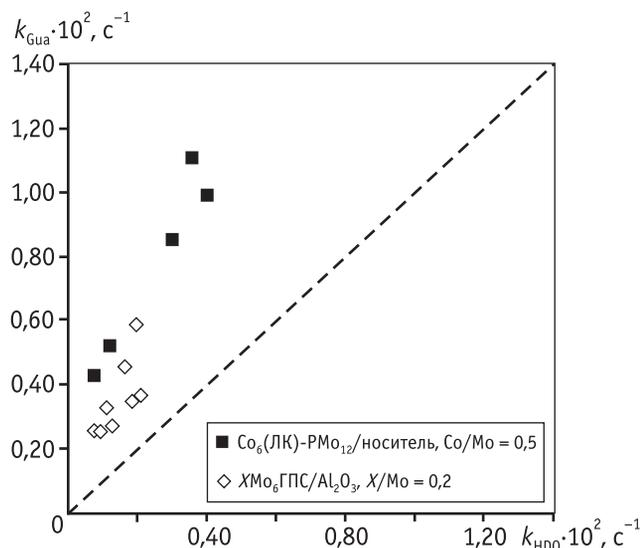


Рис. 4. Зависимость константы скорости ГДО гваякола от константы скорости деоксигенации кислородсодержащих соединений

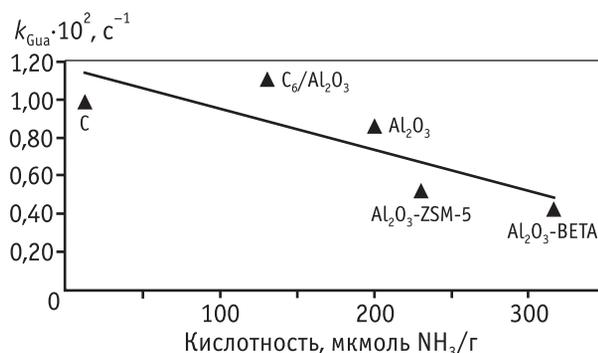


Рис. 5. Зависимость константы скорости ГДО гваякола от кислотности носителей катализатора

в два и более раз медленнее, чем ГДО исходного субстрата. Увеличение содержания промотора и мольного соотношения $\text{Co} : \text{Mo}$ в катализаторах, нанесенных на одинаковый носитель (Al_2O_3), с 0,18 (катализатор $\text{CoMo}_6\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$) до 0,5 (катализатор $\text{Co}_6(\text{ЛК})\text{-PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$) приводит к возрастанию каталитической активности в обоих типах превращений (см. табл. 3): константы скорости ГДО гваякола и удаления кислорода возрастают в 1,5 раза. Такой эффект обусловлен образованием большого числа активных центров « CoMo » на ребрах наноразмерных кристаллитов активной фазы « CoMoS » [49, 62]. Однако увеличение мольного соотношения $\text{Co} : \text{Mo}$ не всегда приводит к возрастанию активности катализаторов в ГДО; как следует из рис. 5 и табл. 3, природа носителя также может существенно влиять

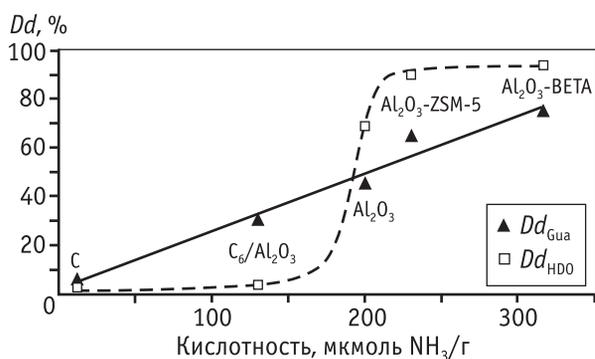


Рис. 6. Зависимость степени дезактивации катализаторов в ГДО гваякола (▲) и деоксигенации кислородсодержащих соединений (□) от кислотности носителей

на каталитические свойства $(\text{Co}_6(\text{ЛК})-\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ и $\text{Co}_6(\text{ЛК})-\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BETA}$).

Использование цеолитов в качестве «усилителей» кислотной функции катализаторов приводит к отрицательным результатам (см. табл. 3): скорости реакций уменьшаются до уровня катализаторов с мольным соотношением промотор/Мо, равным 0,20 (см. рис. 4). И наоборот, катализаторы, нанесенные на более инертные подложки (сибунит, зауглероженные носители), показывают лучшие каталитические свойства. Установлена линейная антибатная корреляция между активностью катализаторов в ГДО и кислотностью используемых носителей (см. рис. 5). Пониженная активность цеолитсодержащих катализаторов обусловлена высокой степенью их дезактивации (см. табл. 3). В связи с тем, что цеолитсодержащие катализаторы отличаются большим количеством кислотных центров (см. табл. 1), а также содержат более сильные кислотные центры (см. рис. 2), они быстро теряют свою активность из-за протекания побочных реакций коксообразования на кислотных центрах. Самая высокая степень дезактивации в ГДО гваякола (65 и 75 %) и в деоксигенации кислородсодержащих соединений (90 и 94 %) наблюдалась у цеолитсодержащих катализаторов (рис. 6). Состав сульфидной активной фазы также влияет на стабильность работы катализаторов, что следует из сравнения степени дезактивации $\text{XMo}_6\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (см. табл. 3). Наиболее стабильными являются катализаторы с $X = \text{Cr}$ и Co , тогда как катализаторы с гетероатомами Ni и Cu проявляют высокую степень дезактивации. По-видимому, более низкая стабильность Ni -промотированного катализатора является причиной его более низкой стационарной

активности по сравнению с Co -промотированным образцом (см. рис. 3).

Ранее отмечалось [16, 27], что для приготовления катализатора ГДО кислородсодержащего углеводородного сырья более пригодны инертные носители, например угли. Однако угли имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в промышленности: низкая насыпная плотность, большая доля микропор, снижающих степень использования внутренней поверхности катализатора в силу диффузионных затруднений, невозможность регенерации и др. Хотя сибунит является «улучшенным» углеродным композитом, его применение в качестве носителя катализатора совместной гидроочистки растительного и нефтяного сырья представляется также сомнительным из-за небольшого размера мезопор (см. табл. 1). Мы видим решение проблемы в использовании зауглероженного оксида алюминия, сочетающего достоинства обоих типов носителей: высокую насыпную плотность, необходимые для преодоления внутренней диффузии размеры пор и инертность поверхности, снижающая скорость реакций коксообразования и тем самым повышающая каталитическую стабильность. Так, катализатор на основе $\text{C}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ был наиболее активным среди синтезированных образцов (см. табл. 3), отличался умеренной степенью дезактивации в ГДО гваякола и высокой стабильностью в реакциях удаления кислорода.

Заключение

Активность $\text{XMo}_6\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, синтезированных на основе ГПС структуры Андерсона, в ГДО гваякола существенно зависит от типа гетероатома X . Максимальную активность показали катализаторы с $X = \text{Co}$ и Ni , минимальную — с $X = \text{Cu}$. Наблюдаемая зависимость активности катализаторов в ГДО от типа X может быть объяснена, исходя из представлений об электронном влиянии второго металла X в смешанных сульфидах XMoS . Роль X заключается в увеличении или уменьшении электронной плотности на антисвязывающей орбитали Mo в активной смешанной сульфидной фазе и как следствие в изменении энергетических затрат на образование активных центров.

Активные центры, на которых протекают реакции ГДО, имеют близкую природу с центрами гидрирования и гидрообессеривания, расположенными на ребрах кристаллитов смешанной активной XMoS фазы. Более низкая скорость реакций ГДО

может лимитировать процесс совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья.

Между константами скорости ГДО гваякола и деоксигенации кислородсодержащих соединений существует линейная корреляция, из которой следует, что реакция удаления кислорода протекает в два и более раз медленнее, чем реакция ГДО исходного субстрата.

Увеличение содержания промотора и мольного соотношения Co/Mo в катализаторах, нанесенных на одинаковый носитель, с 0,18 до 0,5 приводит к возрастанию каталитической активности в обоих типах превращений.

Установлена линейная антибатная корреляция между активностью катализаторов в ГДО и кислотностью используемых носителей. Пониженная активность цеолитсодержащих катализаторов обусловлена высокой степенью их дезактивации. Для ГДО растительного сырья предпочтительны катализаторы, нанесенные на более инертные подложки. Использование зауглероженного оксида алюминия в качестве носителя катализаторов ГДО растительного сырья позволяет преодолеть недостатки углеродных подложек и сохранить достоинства оксида алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-97079.

Литература

1. Ahmad A.L., Mat Yasin N.H., Derek C.J.C., Lim J.K. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 584–593.
2. Perego C., Bosetti A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol. 144 (1–3). P. 28–39.
3. Мамедова Т.А., Андрищенко Н.К., Аскерова Э.Н. // *ХТТМ*. 2010. № 3. с. 8–11.
4. Holmgren J., Gosling C., Marinangell G. // *Нефтегазовые технологии*. 2006. Vol. 1. P. 78–82.
5. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J. // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90. P. 1502–1514.
6. Lappas A.A., Bezergianni S., Vasalos I.A. // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 145. P. 55–62.
7. Demirbas A. // *Applied Energy*. 2011. Vol. 88. P. 17–28.
8. Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D., Mirodatos C., Geantet C. // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 143. P. 172–178.
9. Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A., Schuurman Y., Mirodatos C. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96. P. 476–485.
10. Choudhary T.V., Phillips C.B. // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 397. P. 1–12.
11. Sebos I., Matsoukas A., Apostolopoulos V., Papayannakos N. // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 145–149.
12. Bezergianni S., Kalogianni A., Vasalos I.A. // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 3036–3042.
13. Furimsky E. // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 199. P. 147–190.
14. Kubicka D., Horacek J. // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 394. P. 9–17.
15. Pinheiro A., Hudebine D., Dupassieux N., Geantet C. // *Energy&Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 1007–1014.
16. Centeno A., Laurent E., Delmon B. // *Journal of Catalysis*. 1995. Vol. 154. P. 288–98.
17. Kubicka D., Kaluza L. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 372. P. 199–208.
18. Elliott D.C. // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21. P. 1792–1815.
19. Wang W., Yang Y., Luo H., Hu T., Liu W. // *Catalysis Communications*. 2011. Vol. 12. P. 436–440.
20. Senol O.I., Viljava T.R., Krause A.O.I. // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 106. P. 186–189.
21. Senol O.I., Viljava T.-R., Krause A.O.I. // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 100. P. 331–335.
22. Ryymin E.M., Honkela M.L., Viljava T.R., Krause A.O.I. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 389. P. 114–121.
23. Gandarias I., Barrio V.L., Requies J., Arias P.L., Cambra J.F., Guemez M.B. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. P. 3485–3488.
24. Romero Y., Richard F., Brunet S. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 98. P. 213–223.
25. Senol O.I., Ryymin E.M., Viljava T.R., Krause A.O.I. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 277. P. 107–112.
26. Bui V.N., Laurenti D., Afanasiev P., Geantet C. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 101. P. 239–245.
27. Bui V.N., Laurenti D., Delichere P., Geantet C. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 101. P. 246–255.
28. Yunquan Y., Hean L., Gangsheng T., Smith K.J., Thian T.C. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. Vol. 16. № 5. P. 733–739.
29. Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T., Yoshimura Y. // *Catalysis Today*. 2011. Vol. 164. P. 533–537.
30. Echeandia S., Arias P.L., Barrio V.L., Pawelec B., Fierro J.L.G. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 101. P. 1–12.
31. Wang L., Shena B., Fang F., Wang F., Tian R., Zhang Z., Cuia L. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 101. P. 1–12.

32. Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 45–52.
33. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 48–66.
34. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 117–118. P. 105–117.
35. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dundich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N. // Catalysis Today. 2009. Vol. 144. P. 362–366.
36. Boda L., Onyestyak G., Soft H., Lonyi F., Valyon J., Thernesz A. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 374. P. 158–169.
37. Kubickova I., Snare M., Eranen K., Maki-Arvela P., Muzin D.Yu. // Catalysis Today. 2005. Vol. 106. P. 197–200.
38. Wang Y., Fang Y., He T., Hu H., Wu J. // Catalysis Communications. 2011. Vol. 12. P. 1201–1205.
39. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. // Catalysis Today. 2009. Vol. 147. P. 239–246.
40. Madsen A.T., Ahmed E.H., Christensen C.H., Fehrmann R., Riisager A. // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 3433–3438.
41. Yang R., Wu J., Li X., Zhang X., Zhang Z., Guo J. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 383. P. 112–118.
42. Ruiz P.E., Leiva K., Garcia R., Reyes P., Fierro J.L.G., Escalona N. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 384. P. 78–83.
43. Sepúlveda C., Leiva K., Garcia R., Radovic L.R., Ghampson I.T., Desisto W.J., Fierro J.L.G., Escalona N. // Catalysis Today. 2011. Vol. 172. P. 232–239.
44. Zhao H.Y., Li D., Bui P., Oyama S.T. // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 391. P. 305–310.
45. Ramanathan S., Oyama S.T. // The Journal of Physical Chemistry. 1995. Vol. 99. P. 16365–16372.
46. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 92–99.
47. Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kuchegrov A.V., Kogan V.M. // Catalysis Today. 2010. Vol. 149. P. 82–90.
48. Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M. // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 393. P. 146–152.
49. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Kononov V.V., Pimerzin A.A. // Fuel. 2012. Vol. 100. P. 24–33.
50. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Пимерзин А.А., Пимерзин А.А. // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 1. С. 140–147.
51. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 660–672.
52. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Коновалов В.В., Коган В.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 884–898.
53. Можаяев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Коновалов В.В., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 45–54.
54. Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Mozhaev A.V., Minaev P.P., Kogan V.M., Pimerzin A.A. // Journal of Catalysis. 2014. Vol. 309. P. 386–396.
55. Olcese R.N., Bettahar M., Petitjean D., Malaman B., Giovanella F., Dufour A. // Applied Catalysis B: Environmental: B. 2012. Vol. 115–116. P. 63–73.
56. Ferrari M., Delmon B., Grange P. // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. Vol. 56. P. 279–290.
57. Yin Ch., Liu Ch. // Applied Catalysis A: General. 2004. Vol. 273. P. 177–184.
58. Gong Y., Dou T., Kang S., Li Q., Hu Y. // Fuel processing technology. 2009. Vol. 90. P. 122–129.
59. Thiollier A., Afanasiev P., Delichere P., Vrinat M. // Journal of Catalysis. 2001. Vol. 197. P. 58.
60. Сальников В.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 267–279.
61. Chianelli R.R. // Oil & Gas Science and Technology — Rev. IFP. 2006. Vol. 61. № 4. P. 503–513.
62. Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Pimerzin A.A. // Journal of Catalysis. 2014. Vol. 312. P. 152–169.