



## ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ БИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССЫ ТОПЛИВ И МАСЕЛ.

Ж.Р.Эргашев, Ш.Т.Фуломов, Ш.А. Омонов, Ж.З.Юлдашов,  
Г.М.Абсалямова.

### Аннотация

Изучены структуры катализаторов гидропроцессы АКМ, АНМ бимодифицированных с помашо кислот. Исследована изменении структуры. Исследовано рол ионов железа и поверхность.

**Ключовие слова:** АКМЖ, АНМЖ, гидроочистка, катализатор, носитель.

В качестве катализаторов гидроочистки топлив и масел наиболее распространены контакты, приготовленные на основе оксида алюминия и солей ионов переходных металлов. Республика Узбекистан не производит оксид и гидроксид алюминия, поэтому целью цикла работ, проводимых в УзКФИТИ, является разработка технологии приготовления катализаторов с широким применением местного минерального сырья (ангреноского каолина), отходов производства полиэтилена и волокна «нитрон», полупродуктов (пара молибдата аммония) и продуктов (фосфорной и азотной кислот).

В данной работе сопоставлены результаты исследования серии модифицированных никельмолибденовых катализаторов, приготовленных различными способами. В процессе разработки носителя, с оптимальной для каждого сырья текстурой, изменяли количество и качество отработанного оксида алюминия, вводимого в гидроксид алюминия, а также химический состав и порядок введения пептизаторов и порообразователей. Установлено, что основным фактором, регулирования размера пор является соотношение тонкодисперсной (гидроксид алюминия и каолин) и грубодисперсной (отработанный алюмооксидный адсорбент - отход производства полиэтилена на Шуртанском газохимическом комплексе далее ШГХК) фракций. Нанесение активных компонентов и модифицирование ионами железа или натрия [1] на полученные носители осуществляли, как последовательной



пропиткой раствором каждого компонента с промежуточной термообработкой, так и пропиткой комплексными растворами солей никеля, молибдена и железа с применением стабилизаторов. Учитывая незначительное количество опубликованных работ по железосодержащим катализаторам гидроочистки, основное внимание было уделено вопросам их синтеза и влиянию модифицирования ионами железа на дисперсность активных компонентов и каталитические свойства.

Отход ШГХК содержит 0,3-1,0 % ванадия, обладающего гидрирующими свойствами, а также другие примеси [2]. Поэтому было интересно проследить за взаимодействием модификатора (ионов  $Fe^{3+}$ ) и активных компонентов при последовательном нанесении не только с поверхностью разработанных носителей, но и отработанным адсорбентом. В ходе разложения нитратов никеля или железа, как индивидуальных, так и нанесенных на  $\gamma-Al_2O_3$  или многокомпонентные носители, в отсутствие молибдена, происходит кристаллизация твердых продуктов – оксидов металлов. Это многостадийный процесс, включающий промежуточное образование полиядерных пространственно сшитых или линейных оксоструктур, осуществляется постепенно, то есть растянут во времени. И, как следствие, не отражается в виде пиков на кривых ДТА, особенно при низких концентрациях ионов переходных металлов, как в исследуемых системах. Аналогичное явление наблюдалось при исследовании процессов приготовления нанесенных монометаллических катализаторов, где показано, что при нанесении на оксид алюминия нитрата железа и последующем прокаливании образуется оксид  $\alpha - Fe_2O_3$  [3]. Температура полного разложения нанесенных нитратов переходных металлов находится в пределах 277- 327 °С (для железа 297°С). Близкие результаты получены нами и при нанесении нитрата железа на отработанный или терморегенерированный адсорбент для очистки раствора полиэтилена. Формирование железоалюминиевой шпинели в данной серии образцов нами не зафиксировано, так как при съемке электронных спектров диффузного отражения в режиме «Auto zero» относительно исходных образцов ШГХК, получены спектры, не отличающиеся, от нитрата железа, нанесенного на чистый оксид алюминия. Спектрально при этом проявляются в основном ассоциаты типа  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ , содержащих мостиковый кислород, поэтому электронные переходы с переносом заряда в этих системах наблюдаются в более длинноволновой области, чем переходы от изолированных комплексов, вследствие увеличения ковалентности связи металл-кислород в ассоциатах. В спектрах оксида железа, полученного прокаливанием нитрата железа,



помимо широкой полосы межзонных переходов с краем около  $18,2 \text{ ксм}^{-1}$ , присутствуют полосы  $16,0$  и  $11,8 \text{ ксм}^{-1}$ . На полученных образцах последние две полосы поглощения проявляются значительно слабее, то есть преобладают поверхностные ассоциаты.

Характерной особенностью при нанесении ионов железа пропиткой на готовые носители или после предварительного нанесения одного или сразу двух активных компонентов является четкое образование трех зон с различной концентрацией по срезу гранул. В пропитанных образцах ШГХК внесенный нитрат железа сосредоточен, в основном в приповерхностном слое (около  $0,1 \text{ мм}$ ) сферических гранул, на внешней поверхности распределено до  $10 \%$  нанесенной соли, а центральная часть гранул при экспозиции в пропитывающем растворе  $0,3-1,0$  часа остается практически чистой. Аналогичная картина наблюдается при пропитке прокаленных алюмоникелевых образцов, а в случае алюмомолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторов практически весь модификатор сосредоточен в тонком поверхностном слое. Возможно, это связано с высокой кислотностью поверхностных полимолибдатов, влияющей на процесс пропитки нитратом железа. При пропитке более пористых образцов носителей на основе ШГХК внешний слой шириной  $0,2 \text{ мм}$  содержит уже до  $20 \%$  от всего внесенного нитрата железа. Приповерхностный слой также уширяется до  $0,2-0,25 \text{ мм}$ , а в центральной части цилиндрических гранул распределено до  $8 \%$  от внесенного модификатора. Система колец с различной концентрацией железа сохраняется при термообработке, хотя ширина колец несколько изменяется. Сравнительно равномерное распределение модификатора удается получить только в случае введения нитрата железа в замес с пептизированным гидроксидом алюминия или в составе комплексного раствора совместно с солями никеля и молибдена перед формовкой гранул.

Сочетанием электронной спектроскопии диффузного отражения, термографии и электронно-зондового анализа установлено, что при приготовлении катализаторов протекает ряд процессов с изменением состояния наносимых переходных металлов от взаимодействия с носителем в условиях достаточно высоких температур. Рассмотрим подробнее специфику нанесения нитратов никеля и железа. Исходные азотнокислые соли металлов кристаллизуются с шестью ( $\text{Ni}^{2+}$ ) или девятью ( $\text{Fe}^{3+}$ ) молями воды на моль нитрата. В отличие от соли никеля, сохраняющей при растворении характерную зеленую окраску, взаимодействие с водой бесцветного или слабоокрашенного нитрата железа при приготовлении пропиточного раствора сопровождается развитием интенсивной коричнево-рыжей окраски.



Гидратация нитратов исследуемых металлов сопровождается образованием аквакомплексов, вызывающей лишь некоторое смещение полос в электронном спектре раствора нитрата никеля и коренное изменение спектра при растворении нитрата железа. Аквакомплексы железа сильнее подвержены диссоциации, по сравнению с никелем, с образованием коричневых гидроксокомплексов состава  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Известно, что степень диссоциации аквакомплексов зависит от природы и концентрации металла и сопровождается подкислением раствора [4] наиболее сильным в случае железа, согласно реакции:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$ . В результате последующей оляции гидроксокомплексов возникают полиядерные соединения  $2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 - \text{O} - \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+} + \text{H}_2\text{O}$  - предшественники оксидных мостиковых ассоциатов.

Таким образом, носитель фактически подвергается пропитке не нитратами никеля или железа, а полиядерными продуктами их превращения в водном растворе, причем оляция гидроксокомплексов, возникших в пропиточном растворе, углубляется по действию носителя [3]. При контакте с носителем, по мере проникновения вглубь гранулы изменяется pH среды и уменьшается растворимость полиядерных соединений железа, которые прочно адсорбируются во внутреннем слое гранул. Следует отметить, что исходные нитраты, образованные ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  имеют октаэдрическое строение и содержат, соответственно, гидроксопентаакваион  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  или гексаакваион  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Как известно, разложение нанесенных солей переходных металлов протекает ступенчато. После удаления химически не связанной воды, специфика механизма дегидратации состоит в том, что вода из внутренней координационной сферы вытесняется анионами  $\text{NO}_3^-$  внешней сферы. При этом  $\text{Fe}^{3+}$  сохраняет октаэдрическое окружение лигандами, а  $\text{Ni}^{2+}$  легко образует плоскоквадратные комплексы. При термообработке высокой концентрации нитрата железа, нанесенного на оксид алюминия, зафиксирован «всплеск» скорости выделения  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  в области пика около  $160^\circ\text{C}$ . Авторы [3] объясняют это дестабилизирующим влиянием дегидратации на первом этапе термообработки на кристаллическую решетку соли с активацией распада анионов  $\text{NO}_3^-$ . Так как удаление первой  $\text{NO}_3^-$  - группы упрочняет связь образовавшегося остатка оксосоли со второй такой же группой, то разложение последней требует больше энергии активации и повышенных температур, но протекает спокойнее. В ходе разложения нитрата железа, вернее образовавшихся промежуточных полиядерных пространственно сшитых или линейных оксоструктур, происходит также кристаллизация



твердых продуктов в виде оксида железа. На присутствие поверхностных оксидных структур железа указывает появление специфической полосы поглощения при  $18,2 \text{ км}^{-1}$  в электронных спектрах алюмоникельмолибденового катализатора (АНМ), модифицированного пропиткой раствором нитрата железа (АНМ-ж) на фоне интенсивной полосы поглощения с максимумом при  $34,8 \text{ км}^{-1}$  с точкой перегиба около  $33,2 \text{ км}^{-1}$ , соответствующих спектральному проявлению ассоциатов ионов молибдена типа  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Td}} - \text{O} - \text{Mo}^{6+}_{\text{Td}}$  и  $\text{Mo}^{6+}_{\text{Td}} - \text{O} - \text{Mo}^{6+}_{\text{Oh}}$  и ряда слабых полос, соответствующих молибдату никеля. В случае введения модификатора в замес в составе комплексного раствора активных компонентов, стабилизированного фосфорной кислотой, *появление* слабых полос поглощения при  $11,5$  и  $15,6 \text{ км}^{-1}$  наводит на мысль о возможном образовании при прокаливании поверхностных структур типа молибдата железа, которые частично перекрываются полосами поглощения типичных для молибдата никеля.

Сравнение рентгенограмм образцов, приготовленных различными способами, показало, что в образцах полученных методом смешения не проявляются даже зародыши кристаллических фаз молибдата никеля, тем более железа, а также оксидов молибдена, никеля и железа. Это свидетельствует о том, что размеры частиц нанесенных активных компонентов и модификатора не превышают  $30 \text{ \AA}$  – предела чувствительности метода рентгенофазового анализа. Возможно, высокая дисперсность образцов, прокаленных при  $400^\circ \text{ C}$  обусловлена сохранением гетерополимолибдата никеля при мягком режиме термообработки. При двух или трехстадийном способе синтеза можно заметить появление размытых максимумов в области межплоскостных расстояний фазы  $\text{NiMoO}_4$ , то есть формируются менее дисперсные структуры. Инструментальных доказательств влияния модификатора на дисперсность активных компонентов нами не найдено.

## Испытания

Влияние параметров процесса гидроочистки с умеренным содержанием  $\text{CO}_2$  на степень превращения меркаптанов на катализаторах с близким содержанием активных компонентов, но на носителях различного состава, отражает таблица 5.5. Необходимо отметить, что в таблице 5.5 приведены результаты анализа остаточного суммарного содержания серы в природном газе после 10 суток осуществления процесса, когда количество кокса и органических продуктов уплотнения на поверхности катализаторов, а также и



состав гидроочищенного газа уже стабилизировались. Полученные данные показывают, что варьированием соотношения компонентов носителя (ОА и каолина) возможно получить катализаторы с высокой гидрообессеривающей активностью при умеренном уровне равновесной концентрации отложений кокса и продуктов уплотнения

**Влияние состава носителей, на остаточную концентрацию меркаптанов в составе природного газа, содержащего 50 ppm серы и 2 об. % CO<sub>2</sub>. [12-2016; С. 93]**

Расчетный состав катализаторов; % масс.	Температура; 380 °С		Температура; 400 °С		Кокс ; %
	Объемная скорость; 1000 ч <sup>-1</sup>	Давление; 0.1 МПа	Объемная скорость; 1500 ч <sup>-1</sup>	Давление; 0.7 МПа	
	Остаточное содержание	Степень превр	Остаточное содержание	Степень превр	
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-1	4,61	90,8	2,1	95,8	14,8
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	4.55	90.9		95.9	14.3
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-1	4,90	90,2	2,2	95,6	14,4
Ni(4)Mo(12)/AK-6					
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6;					
Fe (1) Ni(4)Mo(12)/AK-6 –C <sub>1</sub>					
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C <sub>2</sub>					
Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	4,22	91,56	1,5	97,0	13,8
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ					
Fe(1.1)Ni(4.2)Mo(12.4)/AKБ-	4,71	90.58	1,9	96,2	14,1
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-3	4,32	91,36	1,5	97,0	13,9
Ni(4.3)Mo(12.3)/AKБ-4	4.53	90.94	1.6	96,8	14.6
Fe(0.8)Ni(4)Mo(12)/AKБ-4	4.5	91,0	1.4	97,2	13.4
Ni(4)Mo(12)/AKБ-5	3.3	93,4	1,3	97,4	13,5
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-5	3,2	93,6	1,3	97,4	13,6
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-6	2,9	94,2	1,2	97,6	13,4
Ni(4)Mo(12)/AKБ-7	2,8	94,4	1,2	97,6	13,8
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-8	8,2	83,6	4,0	92,0	16,2
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-9	3,2	93,6	1,3	97,4	14,0



Fe(1)Ni(4)Mo(12)/АКБ-10	3,1	93,8	1,3	97,4	13,9
Ni(4)Mo(12)/АКБ-11	2.7	94,6	1.1	97,8	13,3
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/АКБ-11	2.5	95,0	0.9	98,2	13.1
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/АКБ-12	3,0	94,0	1,3	97,4	13,2
Ni(4)Mo(12)/АВМ	2.6	94,8	1.0	98,0	9.6
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/АВМ	2.6	94,8	0.9	98,2	9.2
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/АКВМ	3,4	93,2	1,2	97,6	10,1
Co(4)Mo(14.2)/ АКБ-13	1,5	97,0	0,3	99,4	12,3
Ni(2)Co(1,9)Mo(9)/АКБ-14	2,3	95,4	0,5	99,0	12,6
Ni(0,7)Co(2.1)Mo(15,3)/АКБ	1,0	98,0	0,1	99,8	12,2
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/АКБ	2,4	95.2	0,6	98,8	12,2

Положительным эффектом, помимо снижения стоимости катализаторов, оптимальные добавки каолина значительно повышали прочность гранул, что особенно важно при формовке мелких полых цилиндров. Хотя, самый низкий уровень отложений кокса был зафиксирован на катализаторах с добавкой магнийалюминиевой шпинели, в качестве регулятора поверхностных свойств носителя, максимальная конверсия серу содержащих соединений наблюдалась на носителе АКБ-1, в случае синтеза катализаторов по «цитратной технологии С<sub>2</sub>. При этом, даже при пониженном содержании молибдена.

Еще лучше преимущество синтеза катализаторов с применением лимонной кислоты проявилось в процессе испытания на сыром природном сернистом газе состава: (об. %) меркаптанов – 0.005 (в пересчете на S, корректировка концентрации меркаптанов до 50 ppm, осуществлена добавкой C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH), сероводород – 0.06 об., углекислый газ – 3.99, азот 0.043 и паров воды 2.2. Из сравнения результатов исследования превращения примеси (50 ppm) меркаптанов таблиц 5.6 (приложение) и 5.7, где приведены данные по активности катализаторов на природном газе с умеренным (1.5-1.8 об. % CO<sub>2</sub>) содержанием углекислого газа и таблицы 5.8 (на сыром природном газе - CO<sub>2</sub> -3.99 об. %) видно, что на катализаторах Fe(1.0)Ni(4,1)Mo(12,3) / АК-1 и Fe(1.0)Mo(12)Ni(4)/ ГОА<sub>p</sub>(90)К(10) одинакового химического состава, но разного способа приготовления с помощью только неорганических реагентов, степень превращения суммы сероорганических соединений была несколько меньше (94.9 и 93.2 %), чем на катализаторах Fe(1.1)Ni(4.0)Mo(12.2)/АКБ-1-С<sub>1</sub> и Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3) /АКБ-1-С<sub>2</sub> в случае приготовления по «цитратной технологии» (96.4 и 96.7%). Степень очистки газоконденсата от сероорганических соединений, включая тиофен, сульфиды или дисульфиды и меркаптаны, на указанных катализаторах, приготовленных по традиционной технологии, составляла 71.3 и 68.3 %, а по «цитратной» - 81.2-82.0 %.



## Выводы

1. На примере превращения индивидуальных меркаптанов и их смеси в среде углеводородного газа изучены каталитические свойства синтезированных катализаторов в процессах разрыва C - S и гидрирования C = C связи.
2. Модифицированные катализаторы с железа проявляет себя лучше чем не модифицированных во время испытания лабораторном режиме.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ш.М Саидахмедов , Ш.Б.Джалалова , М.П Юнусов, Т.Б. Молодоженюк. //Журнал «Нефть и газ Узбекистана» №2 , 2002, стр. 28.
2. Павленко Н.В., Трипольский А.И., Голодец Г.И. и др. // Кинетика и катализ. Т. 26. №1, 1985, 108-114.
3. Хасанов Ф.Н.// Автореф. Канд. Дисс. Алма-Ата. 1981. 24 с.
4. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И. и др. // Кинетика и катализ т. 27. вып. 1 1986. с. 178-185.
5. А.Н.Старцев. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск. 2007. с. 203
6. Абляев Э.Ш. ,Воробьев В.Н., Арипов Э.А, Изучение состояния ионов Ni<sup>2+</sup> в нанесенных катализаторах конверсии на основе каолинита и монтмориллонита.// Кинетика и катализ. 1989. Т.25. вып. 1.с.184-189.
7. Сурин С.А., Алиев Р.Р., Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Промотирующее влияние цеолита на алюмоникельмолибденовые катализаторы гидроочистки нефтепродуктов. // Нефтехимия. 1981. Т.221. № 3 . с 385.
8. Арипов Э.А. Активные центры природных минеральных сорбентов. Фан. Ташкент. 1993. 200с.
9. Воробьев В.Н, Талипов Г.Ш., Абидова М.Ф. Изучение структуры окисных алюможелезномолибденовых катализаторов.// Журнал общей химии. 1973. Вып. 3. С 450-454.
10. Джалалова Ш.Б., Гашенко Г.А., Гулямов Ш.Т., Юнусов М.П. Влияние состава и условий подготовки Ангренинских каолинов на стабильность алюмокаолинборатного носителя катализаторов гидроочистки. Сообщение 1. Свойства алюмокаолинборатных носителей, полученных на основе Ангренинских каолинов различного состава. // Химическая промышленность. 2013. №2. с. 63-69.
11. Сайидов У.Х., Гашенко Г.А., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. Синтез цеолитов типа NaA и синтетических фожазитов на основе каолинов,



- влияние минерального состава сырья. //7-ая всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы, достижения и перспективы» Тезисы докл. Звенигород. 16-18 июня 2015. С. 240-241.
12. Арипов Э.А. Исследование азкамарского белого бентонита и его катионзамещенных форм. //В Кн. Бентонитовые глины Узбекистана. Ташкент. АН УзССР, 1963. С. 76-89.
  13. Юнусов М.П., Сайдахмедов Ш.М. «Разработка новых каталитических систем для процессов гидропереработки нефтяных фракций» // Тезисы. Международная научно-техническая конференция «Состояние и перспективы инновационных идей и технологий в области нефтехимии.» Фергана. 2015. С. 139-141 16-2015 = 214.
  14. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т. Использование гетерополисоединений для приготовления катализаторов гидроочистки // Тезис доклада на международно-практической конференции. Актуальные проблемы отраслей химической технологии. Бухара. Ноябрь. 2015. С. 94-95.
  15. Еремина Ю.В. Изучение особенностей реакций гидродесульфирования и гидрирования компонентов дизельных фракций на молибденсодержащих катализаторах. //Дисс.канд. хим. Наук. Самара 2006. 140 с.
  16. Гончарова О.И., Юрьева Т.М., Давыдов А.А. Влияние природы носителя на состав и структуру нанесенных гетерополисоединений молибдена. //Кинетика и катализ. Т.27.вып.4,1986 с.942-949.