

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

© А. Л. Нуждин^{1,*}, Е. Н. Власова^{1,**}, Л. С. Довлитова¹, В. А. Володин^{2,3}, Г. А. Бухтиярова¹

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

³ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 13

E-mail: * anuzhdin@catalysis.ru; ** evgenia@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 1 июля 2022 г.

После доработки 19 сентября 2022 г.

Принята к публикации 23 сентября 2022 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифференцирующего растворения изучено влияние добавки диэтиленгликоля на формирование оксидных прекурсоров сульфидных никель-молибденовых катализаторов гидроочистки. Катализатор NiMoP/Al₂O₃ был приготовлен пропиткой γ-оксида алюминия водным раствором, полученным при последовательном растворении H₃PO₄, MoO₃, Ni(OH)₂ в воде. Для приготовления катализатора NiMoP-диэтиленгликоль/Al₂O₃ в пропиточный раствор добавляли диэтиленгликоль. При контакте пропиточного раствора с γ-оксидом алюминия первоначально находившиеся в растворе гетерополианионы H_xP₂Mo₅O₂₃^{(6-x)-} разлагаются с образованием полимолибдатов. В отсутствие органической добавки образуется парамолибдатный анион (Mo₇O₂₄⁶⁻), тогда как использование диэтиленгликоля приводит к образованию полимолибдатов различного строения, главным образом с высокой степенью полимеризации. В отличие от Mo₇O₂₄⁶⁻ такие полимолибдаты, вероятно, не могут взаимодействовать с поверхностью носителя с образованием молибдатов алюминия, устойчивых к формированию наиболее активной «NiMoS» фазы.

Ключевые слова: катализаторы NiMoP/Al₂O₃; оксидный прекурсор; диэтиленгликоль; гидрообессеривание; дифференцирующее растворение; спектроскопия комбинационного рассеяния света

DOI: 10.31857/S0044461822070027; EDN: DLSNEI

Гидрообессеривание нефтяных фракций обычно проводится на нанесенных на γ-оксид алюминия сульфидных Co–Mo и Ni–Mo катализаторах, в которых «CoMoS» или «NiMoS» активная фаза состоит из слоистых частиц MoS₂, декорированных атомами кобальта или никеля [1]. Хорошо известно, что использование органических добавок при приготовлении катализатора, таких как хелатообразующие лиганды

или гликоли, приводит к получению материалов с повышенной активностью. В литературе существует ограниченное количество исследований, посвященных изучению влияния добавок гликолевого типа на активность Co(Ni)–Mo катализаторов [2–8], в отличие от хелатирующих реагентов.

Согласно результатам, опубликованным в [2–5, 8], добавление гликолей в пропиточный раствор препят-

ствуется взаимодействию оксидного прекурсора с алюмооксидным носителем, способствуя образованию кластеров, в которых атомы Co (Ni) и Mo находятся в непосредственной близости. Это в свою очередь, как предполагается, приводит к эффективному промотированию кристаллитов MoS₂ атомами Co (Ni) в ходе сульфидирования. Другая важная роль гликолей заключается в оптимизации скоростей сульфидирования Co (Ni) и Mo, что также обеспечивает образование большего количества фазы «Co(Ni)MoS» [5, 6, 9]. Однако в литературе содержится очень мало данных о влиянии гликолей на строение и химический состав оксидных прекурсоров сульфидных катализаторов Co(Ni)Mo/Al₂O₃.

Ранее было показано, что добавление этиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля в пропиточный раствор увеличивает активность сульфидных катализаторов NiMoP/Al₂O₃ в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции. Образец, модифицированный диэтиленгликолем, показал наибольшую активность, которая в 2.8 раза превышала активность катализатора, приготовленного без использования органической добавки [7].

Цель работы — исследование оксидных прекурсоров катализаторов NiMoP/Al₂O₃, приготовленных как с использованием диэтиленгликоля, так и без добавки, методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифференцирующего растворения для выявления роли гликолей в формировании Mo-содержащих компонентов на поверхности γ -Al₂O₃.

Экспериментальная часть

Оксид молибдена(VI) (ч., АО «ВЕКТОН»), гидроксид никеля(II) (ч.д.а., Acros Organics), ортофосфорная кислота, H₃PO₄ (ос.ч., $\geq 85\%$, АО «ВЕКТОН») и диэтиленгликоль (99%, Acros Organics) использовались без дополнительной очистки. В качестве носителя использовали гранулы γ -оксида алюминия, имеющие в поперечном сечении форму трилистника, размером 1.2 мм (ЗАО «Промышленные катализаторы»). Носитель обладал следующими текстурными характеристиками: удельная площадь поверхности по БЭТ 235 м²·г⁻¹, объем пор 0.79 мл·г⁻¹, средний диаметр пор 13.4 нм.

Химический анализ на содержание Mo, Ni и P осуществляли методом оптической спектрометрии на индуктивно связанной плазме на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer).

Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon). Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния при

комнатной температуре в диапазоне 1250–150 см⁻¹ (спектральное разрешение 2 см⁻¹), используя Ar⁺ лазер с длиной волны 514.5 нм. Мощность лазерного луча, дошедшего до образца, составляла около 1 мВт, диаметр пятна составлял примерно 10 мкм.

Исследование образцов методом дифференцирующего растворения осуществляли в проточном динамическом режиме со ступенчатым изменением природы растворителя [10, 11]. Первоначально в реактор подавали дистиллированную воду (аквадистиллятор АДЭа-4, АО «Самарский завод медицинского оборудования»), которую через определенное время заменяли на 3 М раствор HCl (ос.ч., ООО «Сигма Тек»). Процесс проводили при постепенном повышении температуры от 15 до 90°C. Образующийся раствор с постоянной объемной скоростью (3.6 мл·мин⁻¹) поступал в детектор атомно-эмиссионного спектрометра (Spectrovas 2000, BAIRD). Анализ элементного состава образца проводили каждые 3 с по следующим спектральным линиям (нм): Mo — 202.0, Ni — 231.6, Al — 308.2, P — 213.6. Навеска гранул исследуемого образца составляла 30 мг; чувствительность определения элементов — 0.001 мкг·мл⁻¹.

Катализатор NiMoP-диэтиленгликоль/Al₂O₃ (обозначенный как NiMoP-диэтиленгликоль) приготовлен пропиткой гранул γ -оксида алюминия водным раствором, полученным при последовательном растворении H₃PO₄, MoO₃, Ni(OH)₂ и диэтиленгликоля в воде [7]. Содержание Mo, Ni, P и диэтиленгликоля в пропиточном растворе выбрано на основании литературных данных [2, 3, 7] и составляло 2.08, 0.83, 0.83 и 1.56 М соответственно, что позволяет приготовить катализаторы NiMo/Al₂O₃ с содержанием Ni и Mo, соответствующим промышленным образцам. Соотношение Mo:Ni:P = 2.5:1:1 обеспечивает образование в пропиточном растворе гетерополианионов H_xP₂Mo₅O₂₃^{(6-x)-}. После пропитки образец сушили в потоке азота при комнатной температуре в течение 16 ч.

Образец сравнения NiMoP/Al₂O₃ (обозначенный как NiMoP) приготовлен без использования диэтиленгликоля тем же способом, что и NiMoP-диэтиленгликоль. Согласно данным химического анализа, прокаленные при 550°C в течение 4 ч образцы NiMoP и NiMoP-диэтиленгликоль содержали примерно одинаковые количества Mo (13.3 ± 0.1 мас%), Ni (3.45 ± 0.05 мас%) и P (1.9 ± 0.1 мас%).

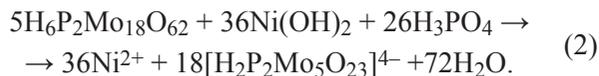
Обсуждение результатов

Растворение MoO₃ в водном растворе ортофосфорной кислоты при атомном отношении P/Mo = 0.4

приводит к образованию гетерополианиона со структурой Доусона [7]:



При добавлении к полученному раствору $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в количестве, равном исходному содержанию фосфора, происходит разложение гетерополианиона Доусона с образованием $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ [7, 12], которое можно представить уравнением



Было установлено, что Ni присутствует в растворе в виде $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, а при добавлении диэтиленгликоля в пропиточный раствор отсутствует взаимодействие молекул гликоля с частицами $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ и $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [2–4, 7].

При взаимодействии пропиточных растворов с носителем увеличивается pH, что приводит к разложению гетерополианиона $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ [2, 13]. Спектр NiMoP (рис. 1) содержит полосы при 944, 894, 367 и 223 см^{-1} , характерные для $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [5, 13, 14]. В то же время на спектре образца NiMoP-диэтиленгликоль присутствуют низкоинтенсивные широкие линии, наибольший интерес из которых представляет сигнал с максимумом при 979 см^{-1} . Данная полоса может быть отнесена к валентным колебаниям терминальных $\text{Mo}=\text{O}$ -связей в полимолибдатах с высокой степенью полимеризации [14]. Таким образом, диэтиленгликоль способствует образованию полимолибдатов, содержащих большее число атомов молибдена.

Химический состав оксидных прекурсоров был определен методом дифференцирующего растворения. Отдельные острые пики на кривых растворения связаны с некоторой неоднородностью распределения

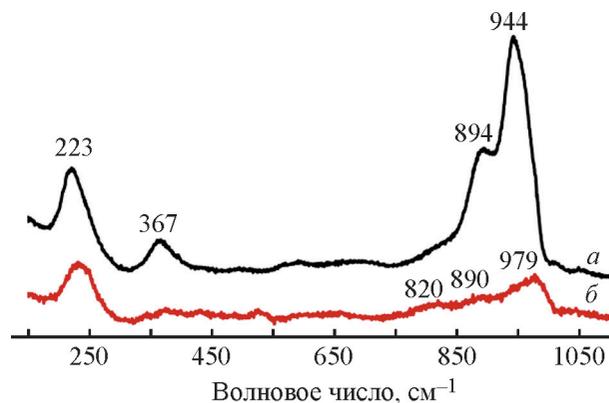


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцов NiMoP (а) и NiMoP-диэтиленгликоль (б).

нанесенных компонентов на поверхности носителя (рис. 2). Раствор, получаемый при смывании активного компонента дистиллированной водой, имел pH 6 и содержал Mo, Ni, P, а также следовые количества Al. Молибден, никель и фосфор, вероятно, главным образом представлены частицами MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$, HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- [13, 14]. Через определенное время поток воды заменяли на 3 М раствор HCl, что позволяет полностью растворить образец и рассчитать содержание элементов, которые смываются с катализаторов при контакте с дистиллированной водой (см. таблицу). Согласно полученным результатам, при одинаковых условиях из образца NiMoP-диэтиленгликоль вымывается 71% Mo, тогда как из NiMoP — только 55%, что объясняется большим содержанием нерастворимых в воде соединений молибдена (молибдатов алюминия) в составе образца NiMoP.

Наличие полимолибдатов с высоким количеством атомов молибдена [например, $\text{Mo}_3\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_x$] в образце NiMoP-диэтиленгликоль подтверждается появлением ярко-синей окраски в ходе сушки при

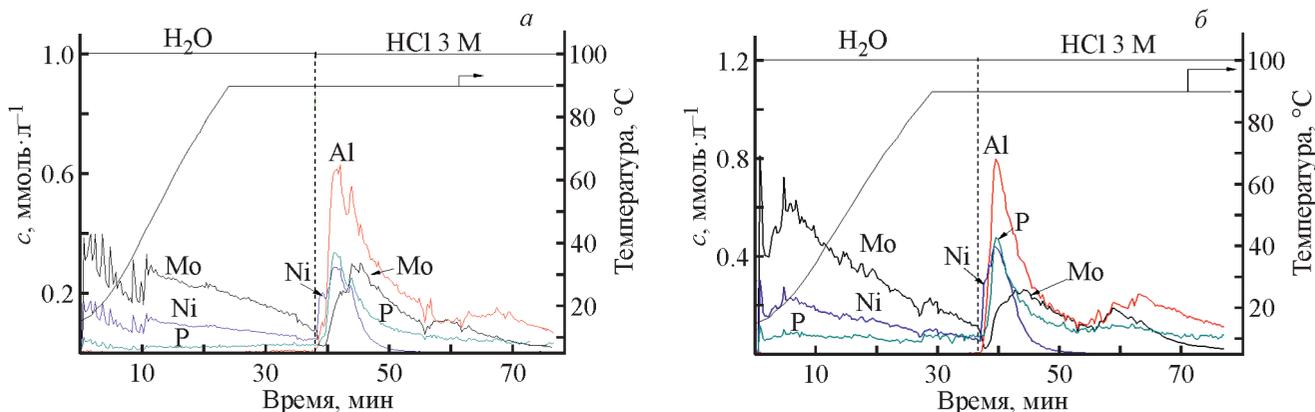


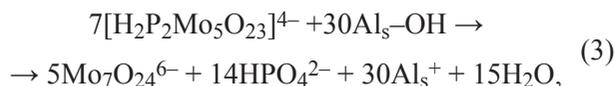
Рис. 2. Дифференцирующее растворение образцов NiMoP (а) и NiMoP-диэтиленгликоль (б).

Содержание элементов в водорастворимых компонентах оксидных прекурсоров никель-молибденовых катализаторов

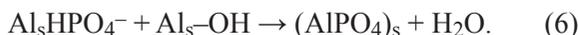
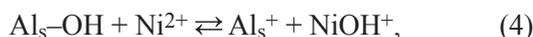
Образец	Содержание, %			
	Ni	Mo	P	Al
NiMoP	64	55	14	<1
NiMoP-диэтиленгликоль	68	71	20	<1

температуре 110°C, что объясняется частичным восстановлением Mo^{6+} до Mo^{5+} и образованием «молибденовой сини» ($[(\text{MoO}_3)_{154}(\text{H}_2\text{O})_{70}\text{H}_x]^{y-}$ и др.) [14, 15]. Напротив, высушенный при 110°C образец NiMoP имеет зеленую окраску, обусловленную катионами никеля(II). При контакте высушенных образцов NiMoP-диэтиленгликоль и NiMoP с водой также образуются растворы насыщенного темно-синего и зеленого цвета соответственно.

Можно предположить, что разложение гетерополианиона $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ в ходе приготовления образца NiMoP происходит по реакции



где $\text{Al}_s\text{-OH}$ — поверхностный слой γ -оксида алюминия, содержащий гидроксильные группы. Образующиеся при этом частицы далее взаимодействуют с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к гидролизу катионов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и формированию поверхностных фосфатов алюминия $(\text{AlPO}_4)_s$ [2, 3, 13] в соответствии со следующими уравнениями:



$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ обратимо адсорбируется на координационно-ненасыщенных центрах алюминия Al_s^+ или при взаимодействии с основными центрами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (или гидроксид-ионами) превращается в молибдатный анион, который может реагировать с поверхностью носителя с образованием молибдата алюминия [12–14]:



В ходе приготовления образца NiMoP-диэтиленгликоль на поверхности γ -оксида алюминия, вероятно, протекают те же процессы, что и в случае NiMoP. Однако вместо парамolibдатных анионов образуются полимолибдаты с существенно более высоким количеством атомов Mo, что препятствует формированию молибдатов алюминия, которые плохо сульфидируются и не принимают участия в формировании наиболее активной «NiMoS» фазы сульфидных никель-молибденовых катализаторов [2, 3, 8]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии введение диэтиленгликоля способствует примерно двукратному увеличению поверхностной концентрации молибдена (отношения Mo/Al) в сульфидном образце NiMoP-диэтиленгликоль по сравнению с катализатором без органической добавки [7]. Это свидетельствует о большем содержании «NiMoS» фазы в катализаторе, полученном с использованием диэтиленгликоля.

Выводы

С применением методов спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифференцирующего растворения установлено, что при контакте пропиточного раствора с γ -оксидом алюминия первоначально находившиеся в растворе гетерополианионы $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(6-x)-}$ разлагаются с образованием полимолибдатов. $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ анион образуется в отсутствие органической добавки, тогда как использование диэтиленгликоля в ходе пропитки приводит к образованию полимолибдатов различного строения, главным образом с высокой степенью полимеризации. В отличие от парамolibдатного аниона такие полимолибдаты, вероятно, не могут взаимодействовать с поверхностью носителя с образованием молибдатов алюминия, которые в процессе сульфидирования не участвуют в формировании наиболее активной «NiMoS» фазы. Вследствие этого использование диэтиленгликоля в ходе пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить более активный катализатор гидроочистки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Высокие технологии и аналитика наносистем» (ЦКП «ВТАН» НГУ) за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00371).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Л. Нуждин — анализ и обсуждение экспериментальных данных и написание статьи; Е. Н. Власова — приготовление катализаторов и оформление статьи; Л. С. Довлитова — исследование образцов методом дифференцирующего растворения; В. А. Володин — исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света; Г. А. Бухтиярова — разработка концепции и постановка задач исследования.

Информация об авторах

Нуждин Алексей Леонидович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1111-4524>
Власова Евгения Николаевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1830-389X>
Довлитова Лариса Степановна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4835-2756>
Володин Владимир Алексеевич, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1431-8242>
Бухтиярова Галина Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6988-5749>

Список литературы

- [1] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production (Review) // *Catal. Today*. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [2] *Nicosia D., Prins R.* The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 2005. V. 229. N 2. P. 424–438. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.014>
- [3] *Escobar J., Barrera M. C., Toledo J. A., Cortés-Jácome M. A., Angeles-Chávez C., Núñez S., Santez V., Gomez E., Diaz L., Pacheco, J. G.* Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. V. 88. N 3–4. P. 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.005>
- [4] *Gutiérrez-Alejandre A., Laurrabaquio-Rosas G., Ramírez J., Busca G.* On the role of triethylene glycol in the preparation of highly active Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: A Spectroscopic study // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2015. V. 166. P. 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.039>
- [5] *Pimerzin A., Mozhaev A., Varakin A., Maslakov K., Nikulshin P.* Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2017. V. 205. P. 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.022>
- [6] *Nuzhdin A. L., Bukhtiyarova G. A., Plyusnin P. E., Porsin A. A., Bukhtiyarov V. I.* Effect of mono-, di-, and triethylene glycol on the sulfidation behavior of NiMo (P)/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catal. Lett.* 2019. V. 149. N 12. P. 3304–3311. <https://doi.org/10.1007/s10562-019>
- [7] *Nuzhdin A. L., Bukhtiyarova G. A., Porsin A. A., Prosvirin I. P., Deliy I. V., Volodin V. A., Gerasimov E. Yu., Vlasova E. N., Bukhtiyarov V. I.* Effect of mono-, di-, and triethylene glycol on the activity of phosphate-doped NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 1. N 96. <https://doi.org/10.3390/catal9010096>
- [8] *van Haandel L., Bremmer G. M., Hensen E. J. M., Weber Th.* The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co) Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *J. Catal.* 2017. V. 351. P. 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.012>
- [9] *Nguyen T. S., Loidant S., Chantal L., Cholley T., Geantet C.* Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2011. V. 107. N 1–2. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.037>
- [10] *Малахов В. В., Васильева И. Г.* Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазовых веществ и материалов // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 4. С. 370–392. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737> [*Malakhov V. V., Vasilyeva I. G.* Stoichiography and chemical methods of phase analysis of multielement multiphase compounds and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 4. P. 370–392. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737>].
- [11] *Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А., Довлитова Л. С.* Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов // *ЖАХ*. 2011. Т. 66. № 5. С. 473–479 [*Malakhov V. V., Boldyreva N. N.,*

- Vlasov A. A., Dovlitova L. S.* Methodology and procedure of the stoichiographic analysis of solid inorganic substances and materials // *J. Analyt. Chem.* 2011. V. 66. N 5. P. 458–464. <https://doi.org/10.1134/S1061934811030117>].
- [12] *Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E.* New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A Molecular approach // *Appl. Catal. A: General.* 2007. V. 322. P. 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.018>
- [13] *Bergwerff J. A., Visser T., Leliveld B. R. G., Rossenaar B. D., de Jong K. P., Weckhuysen B. M.* Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts: Raman microscopy on the impregnation of Mo onto Al₂O₃ extrudates // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 44. P. 14548–14556. <https://doi.org/10.1021/ja040107c>
- [14] *Mestl G., Srinivasan T. K. K.* Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: Supported molybdenum oxides // *Catal. Rev.* 1998. V. 40. N 4. P. 451–570. <https://doi.org/10.1080/01614949808007114>
- [15] *Hutin M., Rosnes M. H., Long D.-L., Cronin L.* Polyoxometalates: Synthesis and structure—from building blocks to emergent materials // *Compr. Inorg. Chem. II.* 2013. P. 241–269. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00210-2>
-