

ФОСФИДЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ГИДРООБЕССЕРИВАНИИ И ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИИ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ (обзор)

© М. А. Голубева, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2023 г.
После доработки 29 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Проанализированы данные литературы по гидрообессериванию и гидродеазотированию модельных соединений нефти в присутствии фосфидов молибдена и вольфрама. В большинстве работ сравнение данных катализаторов с традиционными сульфидными свидетельствует о преимуществе в активности первых. Описано влияние состава сырья (присутствия серо- и азотсодержащих соединений), условий синтеза и содержания активной фазы катализаторов, условий реакции и промотора на активность фосфидных катализаторов в указанных процессах. В случае проведения синтеза при высоких температурах или использования больших количеств активной фазы, нанесенной на Al-содержащий носитель, возможно снижение активности катализатора за счет образования $AlPO_4$. Промотирование фосфидов молибдена и вольфрама никелем или кобальтом способствует повышению активности катализаторов. Основной причиной дезактивации фосфидов является наличие азотсодержащих соединений в сырье, в то время как наличие серосодержащих соединений, напротив, в большинстве случаев приводит к увеличению активности катализаторов за счет образования фосфосульфидной фазы.

Ключевые слова: *фосфид молибдена; фосфид вольфрама; гидрообессеривание; гидродеазотирование; промотирование; никель; кобальт; соединения нефти; катализ; гидрооблагораживание*

DOI: 10.31857/S0044461823070010; EDN: SOZGOY

Введение

Катализаторы на основе фосфидов молибдена и вольфрама применяются в гидрооблагораживании, в том числе гидрообессеривании и гидродеазотировании нефтяного сырья и его компонентов с конца 1990-х—начала 2000-х гг. [1–9]. В 1998 г. группа под руководством профессора S. T. Оуама [1] опубликовала работу, посвященную фосфиду молибдена как новому катализатору в реакции гидродеазотирования. В работе было исследовано гидрооблагораживание модельной смеси дибензотиофена, хинолина, бензофурана и тетралина. Установлено, что фосфид

молибдена проявлял бóльшую активность в процессе гидродеазотирования, а меньшую — в процессе гидродеоксигенации. Позднее гидрооблагораживание модельных смесей было также изучено в присутствии нанесенных катализаторов [4]. В 2000 г. группой профессора R. Prins [2] была изучена реакция гидродеазотирования *o*-пропиланилина в присутствии фосфида молибдена. Основными продуктами реакции являлись пропилциклогексан, пропилциклогексен и пропилбензол. Сравнение активности MoP с активностью сульфидного катализатора MoS₂ показало преимущество первого. В 2001 г. группа профессора S. T. Оуама по аналогии с фосфидом молибдена [1]

исследовала фосфид вольфрама в гидрооблагораживании модельной смеси, состоящей из хинолина, дибензотиофена, бензофурана и тетралина в тетрадекане [3]. Было установлено, что выход продуктов как гидрообессеривания, так и гидродеазотирования составлял ~60%. Сравнение активности WP с активностью традиционных катализаторов WS₂ и промышленного NiMoS/Al₂O₃ показало, что выход продуктов гидрообессеривания снижался в следующем порядке: NiMoS/Al₂O₃ (78%) > WP (67%) >> WS₂ (2%), а гидродеазотирования — WP (58%) > NiMoS/Al₂O₃ (37%) >> WS₂ (7%). В более поздней работе [5] было показано, что нанесенный WP/SiO₂ превосходит по активности WP в отсутствие носителя в гидродеазотировании и значительно уступает в гидрообессеривании. В 2002 г. к исследованию фосфидов подключилась группа профессора M. E. Bussell [6] с изучением активности MoP/SiO₂ в гидрообессеривании тиофена. Основными продуктами реакции являлись 1-бутен и *цис(транс)*-2-бутен. Было показано, что активность фосфида в гидрообессеривании превосходила активность традиционного MoS₂/SiO₂ в 3.5 раза. Сравнение фосфидов молибдена и вольфрама в одновременном гидродеазотировании и гидрообессеривании было впервые проведено в работе [7]. Активность фосфидов в гидродеазотировании хинолина снижалась в следующем порядке: WP > MoP > WP/SiO₂ > MoP/SiO₂, в то время как в гидрообессеривании активность катализаторов изменялась следующим образом: WP >> MoP ≈ MoP/SiO₂ ≈ WP/SiO₂. Сравнение активности полученных фосфидов с активностью MoS₂/SiO₂ дало следующие результаты: в гидродеазотировании все фосфиды были активнее сульфида, в то время как в гидрообессеривании активнее сульфида был только WP в отсутствие носителя.

Таким образом, группами S. T. Oyama, R. Prins и M. E. Bussell было показано, что фосфиды молибдена и вольфрама являются перспективными катализаторами гидродеазотирования и гидрообессеривания, а следовательно, могут быть использованы в качестве катализаторов переработки нефтяных фракций, содержащих гетероатомные соединения.

В последующие годы фосфиды молибдена и вольфрама широко исследовались в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования. S. T. Oyama [10] опубликовал обзор, посвященный фосфидам переходных металлов, в том числе фосфидам молибдена и вольфрама. В обзоре описаны физические свойства фосфидов, структура, способы синтеза, каталитические свойства в гидрообессеривании и гидродеазотировании, а также механизм гидродеа-

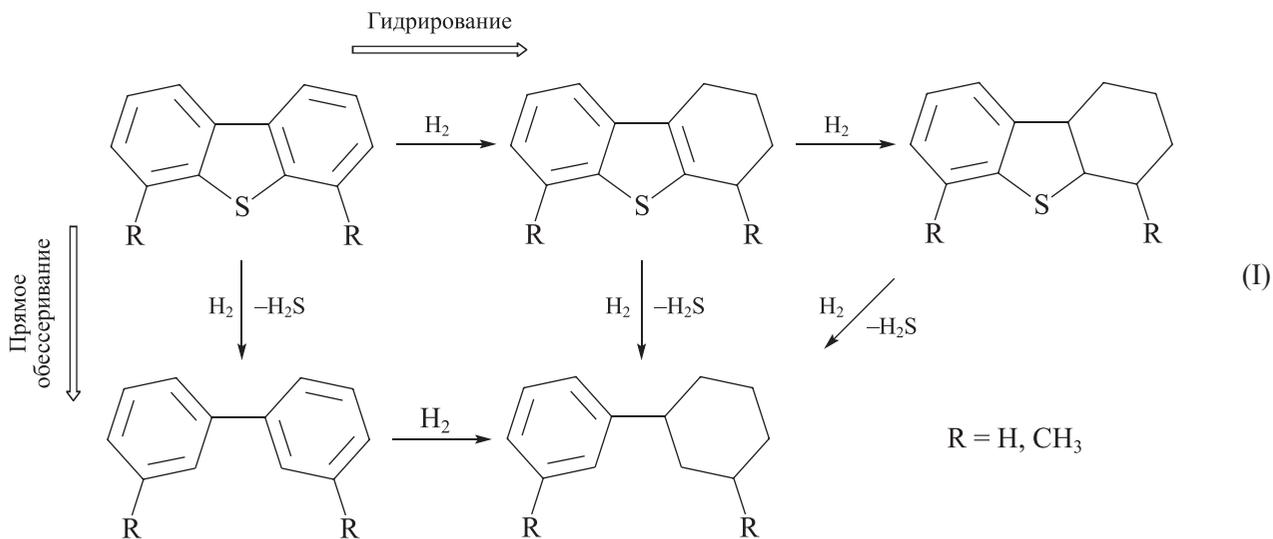
зотирования. Позднее данный обзор был обновлен и дополнен [11], были опубликованы обзоры R. Prins и M. E. Bussell [12] и Y. Wang et al. [13]. В обзорах A. M. Alexander и J. S. J. Hargreaves [14] и Y. Shi et al. [15] также есть упоминания свойств фосфидов в гидрообессеривании и гидродеазотировании. Следует, однако, отметить, что существующие обзоры стараются охватить большое количество разнообразных фосфидных катализаторов, а также процессов, в которых данные катализаторы применяются, вследствие чего свойства каждого из катализаторов описываются недостаточно подробно.

Цель работы — оценка возможности использования катализаторов на основе фосфидов молибдена и вольфрама в процессах удаления гетероатомных соединений серы и азота из нефтяного сырья на основании данных литературы.

Активность фосфидов в гидрообессеривании

Активность фосфидов молибдена и вольфрама исследовали в основном в гидрообессеривании таких субстратов, как дибензотиофен [4, 7, 16–32] и 4,6-диметилдибензотиофен [19, 25, 33–38], что обусловлено их присутствием в нефти. Существуют два маршрута превращения данных субстратов: прямое обессеривание и гидрирование (I) [19, 22, 38]. В первом случае сначала происходит отщепление серы от субстрата, в результате чего образуется бифенил или его диметильное производное, далее возможно гидрирование одного или двух ароматических колец. Второй маршрут предполагает гидрирование субстрата с образованием тетрагидро- или гексагидропроизводного, после чего возможно отщепление серы.

Показано, что MoP и WP катализаторы схожи по активности и способствуют образованию преимущественно бифенила из дибензотиофена [4, 7, 16–32]. В процессе в меньших количествах образуются такие продукты, как циклогексилбензол, 1,2,3,4-тетрагидро- и 1,2,3,4,4а,9б-гексагидродибензотиофен [4, 16, 19, 22, 23, 25, 26]. Значительно реже образуется бициклогексан. Y. Teng et al. [25] сообщали, что в качестве основного продукта из дибензотиофена при использовании MoP/MCM-41 можно получать как бифенил (селективность 54%), так и циклогексилбензол (селективность 36%) путем варьирования условий реакции. Сообщается, что в случае использования 4,6-диметилдибензотиофена в качестве субстрата гидрирование преобладает над прямым обессериванием [19, 25, 33–38]. Основными продуктами реакции являются 1-метил-3-(3-метилциклогексил)-бензол [19, 37] и 1,2,3,4-тетрагидро-4,6-диметилдибензотиофен [19,



38]. Также могут образовываться 1,2,3,4,4a,9b-гексагидро-4,6-диметилдibenзотиофен, 3,3'-диметилбифенил, 3,3'-диметилбициклогексан. Более низкая активность в образовании продуктов прямого обессеривания обусловлена стерическими затруднениями, связанными с наличием двух метильных групп в 4 и 6 положениях ароматической структуры субстрата [19].

Помимо дибензотиофена и 4,6-диметилдibenзотиофена в гидрообессеривании в присутствии MoP- и WP-содержащих катализаторов процессу гидрообессеривания подвергались тиофен [6, 39, 40], производное дибензотиофена 2-фенилциклогексантиол [32, 41], а также реальное серосодержащее сырье [18, 35, 42–44]. При использовании тиофена в качестве субстрата основными продуктами реакции были бутены [6] и бутан [39]. Также было показано, что как MoP в отсутствие носителя, так и катализатор, нанесенный на SiO₂, был активнее в обессеривании, чем традиционный MoS₂. X. Zhou et al. [41] проводили сравнение активностей Ni₂P, MoP и WP в гидрообессеривании 2-фенилциклогексантиола. Было установлено, что как MoP, так и WP в атмосфере H₂ способствуют образованию циклогексилбензола в большей степени, в то время как основными продуктами в присутствии Ni₂P являлись 1- и 3-фенил-1-циклогексены. Проведение реакции в инертной среде Ar способствовало образованию 1-фенил-1-циклогексена в качестве основного продукта при использовании каждого из катализаторов. Выход данного продукта снижался в следующем порядке: WP > MoP > Ni₂P. Таким образом, было показано, что WP и MoP были более активны в обессеривании, чем Ni₂P. Другая зависимость была установлена при использовании дибензотиофена и легкого газойля каталитического крекинга в качестве сырья и *in situ* сформированных

Ni₂P, MoP и WP в качестве катализаторов. Активность в обессеривании как модельного субстрата, так и реального сырья изменялась следующим образом: Ni₂P > WP > MoP.

Во многих работах фосфидные катализаторы пассивируют после синтеза с целью предотвращения окисления в объеме материала [45]. Пассивирующими агентами являются O₂, присутствующий в небольшой концентрации в инертном газе, и H₂S. Вследствие пассивации кислородом на поверхности фосфида образуется фосфоксидная фаза, в то время как вследствие пассивации сероводородом образуется фосфосульфидная фаза. J. Vai et al. [16] показали, что активности свежеприготовленного MoP и предварительно сульфидированного MoP в гидрообессеривании дибензотиофена сравнимы и увеличиваются с увеличением длительности работы катализатора. Было показано, что источником серы на поверхности катализаторов является субстрат — дибензотиофен, в то время как H₂S, используемый для сульфидирования MoP, не вносит вклад во внедрение серы в поверхностный слой катализатора. Таким образом, активной фазой в гидрообессеривании является фосфосульфидная фаза, на образование которой влияет содержание серы в сырье. Заключение об активной фосфосульфидной фазе в гидрообессеривании также было сделано в других работах [17, 23–25, 46]. Y. Teng et al. [25] показали, что восстановление прекурсора MoP/MCM-41 смесью H₂S/H₂ вместо чистого H₂ способствует увеличению активности катализатора в гидрообессеривании дибензотиофена и 4,6-диметилдibenзотиофена. Показано, что сульфидирование снижает температуру восстановления прекурсора. Тем не менее в ряде работ отмечалось, что образующаяся фосфо-

сульфидная фаза была менее активной в гидрообессеривании по сравнению с фосфидной [18, 35].

В ряде работ исследовалось влияние способа синтеза катализатора на его активность. А. Infantes-Molina et al. [22] использовали два типа прекурсора фосфора [H_3PO_3 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$] и два типа прекурсора молибдена [$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] для синтеза нанесенного на оксид кремния MoP. Было установлено, что температура синтеза катализаторов в значительной степени зависит от типа используемого прекурсора, что влияет на активность получаемых катализаторов в гидрообессеривании дибензотиофена. Процесс синтеза катализатора из H_3PO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ протекает при более низких температурах, чем процесс синтеза из $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Более мягкие условия восстановления способствуют образованию более мелких частиц активной фазы, характеризующихся более высокой кислотностью, а также сохранению удельной поверхности образца, близкой к удельной поверхности прекурсора катализатора. Все перечисленные факторы влияют на более высокую активность катализаторов, синтезированных данным способом.

S. Gong et al. [26] также сообщали, что на активность MoP катализатора, нанесенного на SiO_2 , влияла температура синтеза. При проведении синтеза при 450°C помимо MoP также образовывался MoO_2 , т. е. восстановление прекурсора происходило не полностью, что влияло на снижение активности катализатора в гидрообессеривании дибензотиофена. Повышение температуры синтеза до 500°C способствовало увеличению активности катализатора, однако при дальнейшем повышении температуры активность снижалась, что может быть обусловлено агрегированием частиц активной фазы. Аналогичные данные о спекании частиц при повышении температуры были получены в работах [30, 31]. В другой работе S. Gong et al. [40] исследовали влияние прекурсора фосфора [H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$] на активность объемного MoP в гидрообессеривании тиофена. Было показано, что наиболее оптимальным прекурсором являлся $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, активности полученных катализаторов изменялись в следующем порядке в зависимости от типа прекурсора: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$.

A. Montesinos-Castellanos et al. [21] исследовали влияние содержания молибдена и фосфора на активность нанесенного на оксид алюминия MoP в гидрообессеривании дибензотиофена. Содержание молибдена варьировалось от 4 до 53 мас%, при этом отношение P/Mo всегда оставалось равным 1. Было установлено, что содержание фазы MoP в количестве,

превышающем 26 мас%, способствовало взаимодействию фосфида с носителем и, как следствие, образованию фазы AlPO_4 , что влияло на более низкую активность катализаторов по сравнению с теми, в которых данная фаза не образовывалась. Ранее аналогичная зависимость была установлена в работах [30, 31].

S. Gong et al. [26] исследовали влияние содержания молибдена на физико-химические характеристики MoP/ SiO_2 катализатора, а также его активность в гидрообессеривании дибензотиофена. Было показано, что с увеличением содержания фосфида с 10 до 30 мас% удельная площадь поверхности катализатора уменьшалась, а с увеличением с 5 до 20 мас% увеличивалась кристалличность катализатора. Наиболее активным в гидрообессеривании был катализатор с 20 мас% MoP.

В работе [26] было исследовано влияние различных параметров реакции на активность MoP/ SiO_2 в гидрообессеривании дибензотиофена. Показано, что увеличение содержания MoP с 5 до 20 мас% способствовало увеличению активности катализатора, а также селективности по бифенилу. Повышение температуры реакции с 300 до 360°C влияло на увеличение активности катализатора, а также селективности по циклогексилбензолу.

В работе [19] исследовали влияние отношения массы катализатора к общему мольному потоку сырья на активность WP в гидрообессеривании дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена. С ростом отношения увеличивалась конверсия сырья, а также селективность по бициклогексану и циклогексилбензолу в случае использования дибензотиофена и селективность по 4,6-диметилбициклогексану и 1-метил-3-(3-метилциклогексил)-бензолу в случае использования 4,6-диметилдибензотиофена.

F. Sun et al. [24] исследовали активность нанесенных на SiO_2 фосфидов Ni_2P , MoP и NiMoP в гидрообессеривании дибензотиофена. Было установлено, что конверсия дибензотиофена в присутствии фосфидов снижалась в ряду $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{NiMoP}/\text{SiO}_2 > \text{MoP}/\text{SiO}_2$. Добавление Ni к MoP оказывает существенное влияние на активность, которая возрастает с увеличением содержания Ni. Также увеличивается содержание продукта гидрирования кольца бифенила — циклогексилбензола. Фазы Ni_2P и MoP присутствуют на поверхности катализаторов по отдельности без образования смешанной NiMoP фазы. R. Wang и K. J. Smith [37] установили аналогичную зависимость в активности Ni_2P , MoP и Ni_xMoP в гидрообессеривании 4,6-диметилдибензотиофена. Показано, что увеличение частоты оборотов реакции коррелирует с увеличением содержания Ni в Ni_xMoP .

I. I. Abu и К. J. Smith [36] проводили сравнение CoP, Co₂P, MoP и Co_{0.07}MoP в гидрообессеривании 4,6-диметилдибензотиофена. Конверсия субстрата снижалась при использовании катализаторов в следующем порядке: Co₂P ≈ Co_{0.07}MoP > MoP > CoP, при этом 3,3'-диметилбифенил являлся основным продуктом при использовании Co₂P и Co_{0.07}MoP, в то время как 1-метил-3-(3-метилциклогексил)-бензол — основным продуктом при использовании MoP. Как и в предыдущей работе [24], было показано, что добавление Co к MoP увеличивает активность катализатора, а также селективность в отношении диметилбифенила. Установлено, что введение Co в MoP катализатор способствует обогащению поверхности катализатора фосфором, а также увеличению брэнстедовской кислотности и снижению количества металлоцентров.

G. Sun et al. [47] сравнивали активности в гидрообессеривании дибензотиофена непрототированного WP/γ-Al₂O₃ катализатора и прототированного Ni или Co. Показано, что введение промотора способствует улучшению дисперсности частиц активной фазы, а также увеличению удельной площади поверхности катализатора, что в свою очередь приводит к увеличению активности катализатора в гидрообессеривании дибензотиофена.

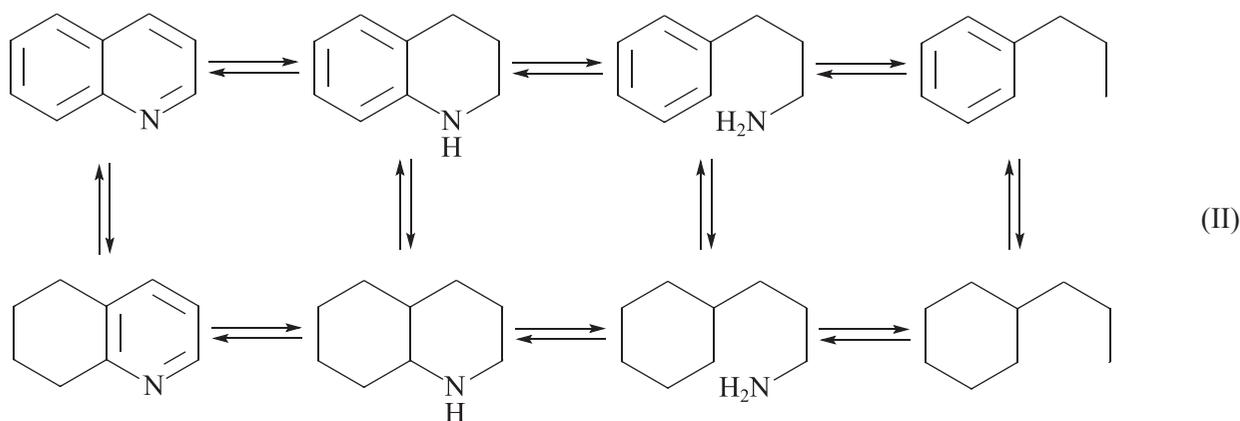
Нередко процесс гидрообессеривания проводят совместно с процессом гидродеазотирования в силу наличия в нефти не только серосодержащих, но и азотсодержащих соединений. M. Dorneles de Mello et al. [33] установили, что гидрообессеривание и гидродеазотирование являются конкурирующими реакциями, и показали, что гидрообессеривание 4,6-диметилдибензотиофена ингибируется в присутствии хинолина в системе. J. L. García-Gutiérrez et al. [42] установили, что присутствие азотсодержащих соединений в сырье снижает скорость гидрообессеривания при использовании коммерческого катализатора

CoMoP/Al₂O₃ в гидрооблагораживании прямогонного газойля. Сделан вывод о том, что перед проведением гидрообессеривания для повышения его эффективности необходимо удалять из сырья азот. В то же время A. Infantes-Molina et al. [22] сообщали, что небольшие количества хинолина не снижают конверсию MoP/SiO₂ в гидрообессеривании дибензотиофена.

Активность фосфидов в гидродеазотировании

Активность фосфидов молибдена и вольфрама в гидродеазотировании изучалась в основном совместно с гидрообессериванием дибензотиофена или 4,6-диметилдибензотиофена при использовании хинолина в качестве субстрата с целью выявления взаимного влияния реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования друг на друга. Хинолин наряду с пиридином является модельным азотсодержащим соединением нефти. Показано, что гидропревращения хинолина протекают с образованием не только соединений, не содержащих азот (в первую очередь, пропициклогексана), но также и таких гидрированных производных хинолина, как 1,2,3,4- и 5,6,7,8-тетрагидрохинолин, декагидрохинолин (II) [20].

Гидрообессеривание и гидродеазотирование являются конкурирующими реакциями, так как протекают на одних и тех же активных центрах фосфидных катализаторов. A. Infantes-Molina et al. [22] заявляли, что в присутствии небольших количеств дибензотиофена конверсия хинолина увеличивается. V. Zuzaniuk et al. [48], напротив, сообщали о том, что присутствие H₂S способствует снижению активности MoP/SiO₂ и WP/SiO₂ в гидродеазотировании. Таким образом, во избежание потери активности катализаторов в гидродеазотировании необходимо регулировать содержание серы и азота в сырье. Сравнение активности фосфидов и сульфидов в гидродеазотировании выявило, что фосфиды переходных металлов проявляют



более высокую активность, чем соответствующие сульфиды [2, 4, 20].

Ряд работ посвящен превращениям хинолина в отсутствие серосодержащих соединений [32, 49, 50]. Y. Hu et al. [32] исследовали влияние добавки CeO_2 на гидродеазотирование хинолина в присутствии MoP . Было установлено, что введение CeO_2 приводит к уменьшению размера частиц MoP , а также к изменению морфологии активной фазы. Показано, что MoP проявляет более низкую деазотирующую активность по сравнению с MoP , промотированным церием. С увеличением количества добавки CeO_2 деазотирующая активность также повышается. Основными продуктами в присутствии MoP были 1,2,3,4-тетрагидрохинолин и декагидрохинолин, при введении CeO_2 ($\text{Ce}/\text{Mo} = 0.45$) в значимых количествах образовывался также пропилициклогексан.

Помимо хинолина в гидродеазотировании с использованием фосфидных катализаторов также были исследованы пиридин [49], карбазол [35, 51], *o*-метил- [29] и *o*-пропиланилин [2, 8], пентиламины [9]. J. Koruscinski et al. [49] исследовали влияние промотирования никелем WP/SiO_2 катализатора на его активность в гидродеазотировании пиридина. Показано, что введение промотора, а также увеличение его содержания в катализаторе приводит к повышению конверсии пиридина с 8.9 в присутствии WP/SiO_2 до 18.9% в присутствии NiWP/SiO_2 (Ni/W мольное соотношение = 1:1). Селективность по таким гидрированным продуктам, как 2,3,4,5-тетрагидропиридин, пентиламин, а также продукту деазотирования — пентану также повышается при введении промотора, в то время как селективность по пиперидину снижается. I. I. Abu и K. J. Smith [35, 51] исследовали активность непромотированного и промотированного никелем MoP в гидродеазотировании карбазола. Показано, что активности Ni_xMoP в отсутствие носителя и нанесенного на Al_2O_3 или MCM-41 выше активности MoP в отсутствие носителя. Использование Ni_xMoP и $\text{Ni}_x\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ также способствует образованию бициклогексана в качестве основного продукта с селективностью >80%. В работах [2, 8, 29] установлено, что основными продуктами гидродеазотирования анилинов с использованием фосфидов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов являются алкилзамещенные циклогексаны и циклогексены. P. Clark et al. [9] проводили сравнение активностей MoP и WP , нанесенных на SiO_2 , в гидродеазотировании пентиламинов. Установлено, что WP/SiO_2 превосходит MoP/SiO_2 по общей активности, а также по деазотирующей активности. Основными продуктами реакций являются алканы

и олефины. Таким образом, показано, что фосфиды молибдена и вольфрама могут быть использованы для получения продуктов полного деазотирования.

Причины дезактивации катализаторов

К снижению активности фосфидных катализаторов может приводить не только их дезактивация в процессе реакции, но и использование определенных способов синтеза. Наиболее часто фосфиды получают путем температурно-программируемого восстановления при температурах 500–700°C. При использовании носителей для фосфидных катализаторов, содержащих алюминий, при высоких температурах может происходить взаимодействие частиц активной фазы и носителя [27, 31]. A. Montesinos-Castellanos et al. [31] также установили, что присутствие большего количества нанесенной на носитель активной фазы способствует образованию AlPO_4 в ходе температурно-программируемого восстановления. Таким образом, показано, что с целью предотвращения снижения активности фосфидных катализаторов на этапе синтеза необходимо выбирать носитель, не содержащий алюминий.

Одной из основных причин дезактивации фосфидных катализаторов является присутствие в сырье азотсодержащих соединений. Значительное количество азота в реакционной среде приводит к значительному снижению активности катализатора в гидрообессеривании и гидрировании 4,6-диметилдибензотиофена [33]. Показано, что введение дополнительного количества фосфора при синтезе катализатора способствует сохранению активности как в гидрообессеривании, так и в гидродеазотировании. L. Yang et al. [19] сообщали о высокой чувствительности WP к пиперидину. Присутствие последнего в реакционной среде способствует отравлению WP катализатора.

В результате проведения гидрообессеривания активная фаза фосфидного катализатора претерпевает изменения и образуется фаза фосфосульфида, которую принято считать активной в гидрообессеривании. Тем не менее в ряде работ [18, 35] было показано, что формирование новой фазы не способствовало увеличению активности катализатора, а, напротив, приводило к его дезактивации.

Также помимо упомянутых выше причин дезактивации фосфидных катализаторов к распространенным причинам относят спекание частиц активной фазы, а также закоксованность поверхности катализатора, которая в значительной степени зависит от кислотности используемого носителя [30, 31, 43].

Заключение

Наиболее часто фосфиды молибдена и вольфрама используются в качестве катализаторов для переработки таких модельных соединений нефти, как дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен и хинолин. Превращения серосодержащих соединений протекают по двум маршрутам: гидрирования и прямого обессеривания. Более объемные молекулы, содержащие заместители в ароматическом кольце, легче подвергаются гидрированию, в то время как обессеривание может не протекать. Менее объемные молекулы могут превращаться как по пути гидрирования, так и по пути прямого обессеривания. Объемные азотсодержащие молекулы преимущественно гидрируются. Тем не менее образование продуктов деазотирования также происходит, но в меньшей степени. Менее объемные азотсодержащие молекулы гидрируются и деазотируются с образованием алканов и олефинов.

В большинстве работ показано, что использование H_2S в процессе синтеза фосфидных катализаторов, а также высокая концентрация серосодержащих соединений в сырье способствуют образованию активной в гидрообессеривании фосфосульфидной фазы в результате частичного замещения поверхностных атомов фосфора в фосфидах на атомы серы. Ввиду конкурентности реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования, а также дезактивации фосфидных катализаторов в присутствии значительных количеств азотсодержащих соединений в сырье рекомендуется перед проведением гидрообессеривания удалять из сырья азотсодержащие соединения.

Таким образом, фосфиды молибдена и вольфрама могут быть использованы в каталитическом процессе удаления серо- и азотсодержащих соединений из нефтяного сырья. Тем не менее при значительном содержании в сырье гетероатомных соединений обоих классов гидрообессеривающая и гидродеазотирующая активность фосфидных катализаторов снижается.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н., н.с. ИНХС РАН О. В. Голубеву за помощь в оформлении библиографических данных.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. М. А. Голубева заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Голубева Мария Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3741-7833>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Li W., Dhandapani B., Oyama S. T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation // *Chem. Lett.* 1998. V. 27. P. 207–208. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.207>
- [2] Stinner C., Prins R., Weber Th. Formation, structure, and HDN activity of unsupported molybdenum phosphide // *J. Catal.* 2000. V. 191. P. 438–444. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2808>
- [3] Clark P., Li W., Oyama S. T. Synthesis and activity of a new catalyst for hydroprocessing: Tungsten phosphide // *J. Catal.* 2001. V. 200. P. 140–147. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3189>
- [4] Oyama S. T., Clark P., Teixeira da Silva V. L. S., Lede E. J., Requejo F. G. XAFS Characterization of highly active alumina-supported molybdenum phosphide catalysts (MoP/Al_2O_3) for hydrotreating // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 4961–4966. <https://doi.org/10.1021/jp004500q>
- [5] Oyama S. T., Clark P., Wang X., Shido T., Iwasawa Y., Hayashi S., Ramallo-López J. M., Requejo F. G. Structural characterization of tungsten phosphide (WP) hydrotreating catalysts by X-ray absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 1913–1920. <https://doi.org/10.1021/jp0136056>
- [6] Phillips D. C., Sawhill S. J., Self R., Bussell M. E. Synthesis, characterization, and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 207. I. 2. P. 266–273. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3524>
- [7] Clark P., Wang X., Oyama S. T. Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Catal.* 2002. V. 207. N 2. P. 256–265. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3520>
- [8] Stinner C., Prins R., Weber T. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts // *J. Catal.* 2001. V. 202. N 1. P. 187–194. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3283>

- [9] Clark P., Wang X., Deck P., Oyama S. T. Push-pull mechanism of hydrodenitrogenation over silica-supported MoP, WP, and MoS₂ hydroprocessing catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 210. N 1. P. 116–126. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3658>
- [10] Oyama S. T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 343–352. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00069-6)
- [11] Oyama S. T., Gott T., Zhao H., Lee Y. K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review // *Catal. Today.* 2009. V. 143. P. 94–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.019>
- [12] Prins R., Bussell M. E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1413–1436. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0929-7>
- [13] Wang Y., Li X., Sun Z., Wang A. Metal phosphides as high-performance hydrotreating catalysts // *J. Jpn Petrol. Inst.* 2015. V. 58. P. 197–204. <https://doi.org/10.1627/jpi.58.197>
- [14] Alexander A. M., Hargreaves J. S. J. Alternative catalytic materials: Carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 4388–4401. <https://doi.org/10.1039/B916787K>
- [15] Shi Y., Li M., Yu Y., Zhang B. Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: Synthesis and energy-related applications // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 4564–4582. <https://doi.org/10.1039/D0EE02577A>
- [16] Bai J., Li X., Wang A., Prins R., Wang Y. Different role of H₂S and dibenzothiophene in the incorporation of sulfur in the surface of bulk MoP during hydrodesulfurization // *J. Catal.* 2013. V. 300. P. 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.015>
- [17] Li X., Tian S., Wang A., Prins R., Li C., Chen Y. XPS study of a bulk WP hydrodesulfurization catalyst // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.023>
- [18] Golubeva M. A., Maximov A. L. Investigations on the formation of transition metal phosphides during the hydrotreating of light cycle oil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1536–1545. <https://doi.org/10.1134/S1070427221110082>
- [19] Yang L., Li X., Wang A., Prins R., Chen Y., Duan X. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.019>
- [20] Fang M., Tang W., Yu C., Xia L., Xia Z., Wang Q., Luo Z. Performance of Ni-rich bimetallic phosphides on simultaneous quinoline hydrodenitrogenation and dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 129. P. 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.020>
- [21] Montesinos-Castellanos A., Lima E., Vazquez-Zavala A., de los Reyes J. A., Vera M. A. Industrial alumina as a support of MoP: Catalytic activity in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Rev. Mex. Ing. Quim.* 2012. V. 11. N 1. P. 105–120.
- [22] Infantes-Molina A., Moreno-León C., Pawelec B., Fierro J. L. G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method // *Appl. Catal.* 2012. V. 113. P. 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.022>
- [23] Bai J., Li X., Wang A., Prins R., Wang Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP // *J. Catal.* 2012. V. 287. P. 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.018>
- [24] Sun F., Wu W., Wu Z., Guo J., Wei Z., Yang Y., Jiang Z., Tian F., Li C. Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni₂P, and Ni–Mo–P catalysts // *J. Catal.* 2004. V. 228. N 2. P. 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.002>
- [25] Teng Y., Wang A., Li X., Xie J., Wang Y., Hu Y. Preparation of high-performance MoP hydrodesulfurization catalysts via a sulfidation-reduction procedure // *J. Catal.* 2009. V. 266. P. 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.003>
- [26] Gong S., Liu L., He H., Cui Q. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoP/SiO₂ catalyst prepared with sol-gel method // *Korean J. Chem. Eng.* 2010. V. 27. P. 1419–1422. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0234-3>
- [27] Clark P. A., Oyama S. T. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts // *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 78–87. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00086-1)
- [28] Nagai M., Fukiage T., Kurata S. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over alumina-supported nickel molybdenum phosphide catalysts // *Catal. Today.* 2005. V. 106. N 1–4. P. 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.130>
- [29] Yang S., Liang C., Prins R. New synthesis method for metal phosphide hydrotreating catalysts: MoP/SiO₂ and MoP/Al₂O₃ // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2006. V. 162. P. 307–314. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80921-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80921-3)
- [30] Montesinos-Castellanos A., Zepeda T. A., Pawelec B., Lima E., Fierro J. L. G., Olivas A., de los Reyes H. J. A. Influence of reduction temperature and metal loading on the performance of molybdenum phosphide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 334. N 1–2. P. 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.019>
- [31] Montesinos-Castellanos A., Lima E., de los Reyes H. J. A., Lara V. Fractal dimension of MoP–Al₂O₃ catalysts and their activity in

- hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 13898–13904.
<https://doi.org/10.1021/jp073232u>
- [32] *Hu Y., Kuang S., Zhou X., Li X., Zhang S., Prins R., Zhang C., Shang S., Sheng Q.* Insights into correlations among the hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrogen evolution reactions over molybdenum phosphide catalysts modified by cerium oxide // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 20. P. 13786–13803.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03637>
- [33] *Dorneles de Mello M., de Almeida Braggio F., da Costa Magalhães B., Luiz Zotin J., Pereira da Silva M. A.* Effects of phosphorus content on simultaneous ultradeep HDS and HDN reactions over NiMoP/Alumina catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 10287–10299.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02718>
- [34] *Wang R., Smith K. J.* Preparation of unsupported NiMoP catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1594–1601.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1290-9>
- [35] *Abu I. I., Smith K. J.* HDN and HDS of model compounds and light gas oil derived from Athabasca bitumen using supported metal phosphide catalysts // *Appl. Catal. A*. 2007. V. 328. P. 58–67.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.05.018>
- [36] *Abu I. I., Smith K. J.* The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni₂P catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *J. Catal.* 2006. V. 241. N 2. P. 356–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.010>
- [37] *Wang R., Smith K. J.* Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over high surface area metal phosphides // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 361. N 1–2. P. 18–25.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.037>
- [38] *Shu Y., Oyama S. T.* Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1517–1532. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.036>
- [39] *Wu Zun F., Wu W., Feng Z., Liang C., Wei Z., Li C.* On the surface sites of MoP/SiO₂ catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies // *J. Catal.* 2004. V. 222. N 1. P. 41–52.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.019>
- [40] *Gong S., Liu L., He H.* Thiophene hydrodesulfurization over an MoP catalyst prepared with different phosphide sources // *Energy Sources A: Recovery Util. Environ.* 2011. V. 33. N 7. P. 641–648.
<https://doi.org/10.1080/15567030903226272>
- [41] *Zhou X., Li X., Prins R., Wang A., Wang L., Liu S., Sheng Q.* Desulfurization of 2-phenylcyclohexanethiol over transition-metal phosphides // *J. Catal.* 2020. V. 383. P. 331–342.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.023>
- [42] *García-Gutiérrez J. L., Laredo G. C., Fuentes G. A., García-Gutiérrez P., Jiménez-Cruz F.* Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil using a CoMoP/g-Al₂O₃ catalyst // *Fuel*. 2014. V. 138. P. 98–103.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.008>
- [43] *Marafi A., Hauser A., Stanislaus A.* Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni–Mo/Al₂O₃ and Ni–MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization // *Catal. Today*. 2007. V. 125. N 3–4. P. 192–202.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.060>
- [44] *Hamiye R., Lancelot C., Blanchard P., Toufaily J., Hamieh T., Lamonier C.* Diesel HDS performance of alumina supported CoMoP catalysts modified by sulfone molecules produced by ODS process // *Fuel*. 2017. V. 210. P. 666–673.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.025>
- [45] *Duan X., Teng Y., Wang A., Kogan V. M., Li X., Wang Y.* Role of sulfur in hydrotreating catalysis over nickel phosphide // *J. Catal.* 2009. V. 261. N 2. P. 232–240.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.003>
- [46] *Tian S., Mao W., Tu D., Bai Y., Jia Z., Qin Y., Li X., Wang A., Albanese J. A. F., Lu J.* One-step synthesis of air-stable sulfur-doped molybdenum phosphide catalyst // *ChemCatChem*. 2023. P. e202301111.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202301111>
- [47] *Sun G., Li C., Zhou Z., Li F.* Synthesis, characterization and hydrotreating performance of supported tungsten phosphide catalysts // *Front. Chem. Eng. China*. 2008. V. 2. P. 155–164.
<https://doi.org/10.1007/s11705-008-0038-8>
- [48] *Zuzaniuk V., Prins R.* Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts // *J. Catal.* 2003. V. 219. N 1. P. 85–96.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00149-0)
- [49] *Kopyscinski J., Choi J., Ding L., Zhang S., Ibeh B., Hill J. M.* Ni Promotion of WP/SiO₂ catalysts for pyridine hydrodenitrogenation // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 845–853.
<https://doi.org/10.1007/s10562-012-0839-8>
- [50] *Duan X., Li X., Wang A., Teng Y., Wang Y., Hu Y.* Effect of TiO₂ on hydrodenitrogenation performances of MCM-41 supported molybdenum phosphides // *Catal. Today*. 2010. V. 149. N 1–2. P. 11–18.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.014>
- [51] *Abu I. I., Smith K. J.* Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk Ni_xMoP catalysts // *Catal. Today*. 2007. V. 125. N 3–4. P. 248–255.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.035>