

УДК 546.7

## ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Ni–Mo–W-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

© 2024 г. П. П. Мухачева\*, К. А. Надеина, Ю. В. Ватутина, С. В. Будуква,  
В. П. Пахарукова, М. А. Панафидин, Е. Ю. Герасимов,  
О. В. Климов, А. С. Носков

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия*

*\*E-mail: mpp@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 9 октября 2024 г.

После доработки 12 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Проведено исследование воздействия условий сульфидирования гранулированных массивных Ni–Mo–W-катализаторов на формирование активного компонента и на активность образцов в целевых реакциях гидроочистки. В работе в процессе жидкофазного сульфидирования варьировали температуру (240–340°C), давление (3.8–6.0 МПа) и длительность процесса (8–32 ч). В качестве образца сравнения был исследован катализатор, сульфидированный газофазно в токе сероводорода. Для оценки воздействия условий сульфидирования на формирование активного компонента образцы катализаторов исследовали методами РФА, РФЭС и ПЭМ ВР. Для оценки активности катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования проводили тестирование в гидроочистке прямогонной дизельной фракции. Установлено, что увеличение длительности жидкофазного сульфидирования на низкотемпературной (240°C) и высокотемпературной (340°C) стадиях до 16 ч при прочих равных условиях (ОСПС — 2 ч<sup>-1</sup>,  $P$  — 3.8 МПа,  $H_2$ /сырье — 300 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) приводит к снижению остаточного содержания серы в 1.5 раза. При повышенном давлении водорода (6.0 МПа) и/или при увеличении соотношения  $H_2$ /сырье до 800 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> на стадии сульфидирования катализатора отмечается заметное снижение активности в процессе гидроочистки — остаточное содержание серы увеличивается в 1.4–2.1 раза. Установлено, что наиболее активный катализатор, сульфидированный жидкофазно, содержит большее количество металлов в наиболее активном состоянии — 100% Mo<sup>4+</sup> и 88.5% Ni в составе NiMo(W)S-фазы. Самым неактивным в гидрообессеривании оказался образец, сульфидированный газофазно. Определено, что активность катализаторов в гидрообессеривании хорошо коррелирует с размером области когерентного рассеяния (ОКР) сульфидов никеля: чем выше ОКР, тем ниже каталитическая активность в реакции гидрообессеривания.

**Ключевые слова:** NiMoW-катализаторы, массивные катализаторы, сульфидирование, активный компонент, гидроочистка

**DOI:** 10.31857/S0028242124060074, **EDN:** MFDYCV

Для формирования сульфидного активного компонента в катализаторах гидроочистки всегда предварительно проводят сульфидирование катализаторов в токе осерняющего агента. Наиболее известными являются два способа сульфидирования: жидкофазное сульфидирование, например с добавлением диметилдисульфида (ДМДС) в смесь жидких углеводо-

родов, и газофазное сульфидирование в токе сероводорода. В промышленности катализатор гидроочистки обычно сульфидируют жидкофазно под давлением водорода (от 30 до 40 атм) с использованием смеси жидких углеводородов с органическими серосодержащими добавками, например прямогонной дизельной фракции (ПДФ) с добавлением ДМДС [1]. В ходе процесса

сульфидирования происходит разложение ДМДС на  $\text{CH}_3\text{SH}$  (90%),  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (5%), атакжана метан (5%) с сопутствующим образованием сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , который непосредственно участвует в реакции сульфидирования катализатора [1, 2]. Сульфидирование, как правило, проводят в две стадии: низкотемпературная стадия и высокотемпературная стадия. Частичное разложение ДМДС происходит на низкотемпературной стадии при (100–220°C), из него формируется небольшое количество  $\text{H}_2\text{S}$ . Полное разложение ДМДС до метана и сероводорода протекает при (220–230°C). Сероводород и легкопревращаемые соединения серы, которые присутствуют в сырье, взаимодействуют с оксидными соединениями активных металлов, главным образом с оксидом молибдена с формированием окисульфидных частиц  $\text{MoO}_x\text{S}_y$  и далее  $\text{Mo}_n\text{S}_y$ . Молибден в окисульфидных частицах после окислительно-восстановительной реакции с участием сульфидных и дисульфидных мостиков меняет степень окисления с  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  на  $\text{Mo}^{\text{V}}$  или  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ . Формирование сульфида  $\text{Mo}$  отмечается при полном разложении ДМДС, как правило, на второй высокотемпературной стадии в диапазоне температур (227–827°C) [3]. Для нанесенных катализаторов гидроочистки было установлено, что сульфидирование молибдена не зависит от присутствия промотора ( $\text{Co}$  или  $\text{Ni}$ ) [4]. Для формирования  $\text{MoS}_2$ , декорированного атомами промотора, имеет значение порядок сульфидирования металлов. Для успешного формирования смешанной фазы в первую очередь необходимо сульфидирование оксидов молибдена, затем оксидов промотора или одновременное сульфидирование оксидов металлов [5, 6].

Сульфидирование массивных катализаторов гидроочистки концептуально не должно отличаться от сульфидирования нанесенных катализаторов. Однако с учетом того, что содержание активных металлов в массивных катализаторах гораздо выше, чем в нанесенных, требуется установление более предпочтительных условий процесса (температура, время, давление), при которых будет происходить полное превращение оксидных соединений активных металлов в сульфиды.

В работе [7] исследовано действие температуры сульфидирования (400, 525 и 550°C) на формирование массивного  $\text{NiMoW}$ -катализатора. Показано, что при использовании температуры активации 550°C этот катализатор имеет наи-

более высокую активность в превращении дибензотиофена. По мнению авторов работы, увеличение активности катализатора связано с формированием индивидуальных фаз сульфидов никеля ( $\text{NiS}$  и  $\text{NiS}_2$ ) определенной структуры, формированием искривленных слоев частиц активного компонента и увеличением доступности боковых граней активных частиц. Однако в данной работе в качестве сульфидирующего агента используется  $\text{H}_2\text{S}$ .

В работе [8] изучали влияние температуры (280–360°C) и времени (6–14 ч) жидкофазного сульфидирования, где в качестве осерняющего агента использовали раствор  $\text{CS}_2$ -циклогексан. Показано, что с увеличением температуры сульфидирования происходит более интенсивное формирование соединений  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{MoS}_2$ , агломерирование образующихся частиц и искривление сформированных частиц  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ . С точки зрения каталитической активности наилучшие результаты получены для температуры сульфидирования 320°C и времени 10 ч. Несмотря на то что выбранные авторами условия приближены к условиям жидкофазного сульфидирования в промышленности, результаты требуют дополнительного подтверждения при использовании традиционного осерняющего агента — ДМДС, а также требуют расширения в отношении изменения условий сульфидирования.

В настоящей работе было выполнено исследование влияния условий жидкофазного сульфидирования с использованием ДМДС в ПДФ на свойства гранулированных  $\text{NiMoW}$ -массивных катализаторов. Также было выполнено сравнение полученных результатов для жидкофазно сульфидированных катализаторов с газофазно сульфидированным образцом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественника массивного катализатора использовали  $\text{NiMoW}$ -предшественник, который был приготовлен по методике, описанной в [9]. Мольное соотношение  $\text{Ni}/\text{Mo}/\text{W}$  в катализаторе составляло 1/0.5/0.5.

Приготовленные гранулированные катализаторы сульфидировали жидкофазным и газофазным способом. Жидкофазное сульфидирование катализаторов проводили непосредственно в реакторе гидроочистки по общей методике, включающей в себя несколько этапов:

— сушка катализатора в реакторе в токе водород при 140°C в течение 2 ч;

— смачивание катализатора ПДФ в течение 2 ч;

— подача сульфидирующей смеси с объемным расходом 2 ч<sup>-1</sup> и увеличение температуры до 240°C со скоростью подъема температуры 25°C/ч. Содержание ДМДС в ПДФ — 1.5 мас.%;

— сульфидирование при температуре 240°C в течение  $t_1$  часов (низкотемпературная стадия);

— увеличение температуры до 340°C со скоростью подъема температуры 25°C/ч;

— сульфидирование при температуре 340°C в течение  $t_2$  часов (высокотемпературная стадия).

Для изучения влияния давления, количества осерняющего агента (ДМДС) и времени сульфидирования длительность низкотемпературной и высокотемпературной стадий увеличивали с 8 до 16 ч; при этом давление составляло 3.8 или 6.0 МПа, а количество ДМДС — 20 или 50 г на литр ПДФ. ОСПС составляла 2 ч<sup>-1</sup>.

Газофазное сульфидирование образца массивного катализатора (10 см<sup>3</sup>) проводили в кварцевом проточном реакторе в токе H<sub>2</sub>S при двух температурных режимах: 220°C (2 ч) и 450°C (2 ч) и ОСПС 240 ч<sup>-1</sup>. Такие условия сульфидирования были выбраны на основании ранее проведенных экспериментов, где было показано, что в таком случае обеспечивается полное сульфидирование Ni—Mo—W массивных катализаторов [10]. Номенклатура катализаторов и параметры сульфидирования приведены в табл. 1, где:

—  $T_1$ ,  $T_2$  — температура низкотемпературной и высокотемпературной стадий сульфидирования соответственно;

—  $t_1$ ,  $t_2$  — время сульфидирования на низкотемпературной и высокотемпературной стадиях соответственно;

—  $P$  — давление в реакторе при жидкофазном сульфидировании.

Катализаторы были протестированы в гидроочистке ПДФ, содержащей 2500 ppm серы и 152 ppm азота. Параметры процесса были следующими: ОСПС = 2.5 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/сырье = 400 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>,

**Таблица 1.** Номенклатура катализаторов и параметры сульфидирования

Образец	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$t_1$ , ч	$t_2$ , ч	H <sub>2</sub> /сырье, Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Количество ДМДС на 1 л ПДФ, г	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	$P$ , МПа
Жидкофазное сульфидирование								
NiMoW-8	240	340	8	8	300	20	2	3.8
NiMoW-16	240	340	16	16	300	20	2	3.8
NiMoW-ВД*	—	340	—	32	800	20	2	6.0
NiMoW-ВД2*	240	340	16	16	300	50	2	6.0
Газофазное сульфидирование								
NiMoW-ГС**	220	450	2	2	Поток H <sub>2</sub> S 40 мл/мин (ОСПС = 240 ч <sup>-1</sup> )			

\* — ВД — высокое давление

\*\* — ГС — газофазное сульфидирование

$P = 4.0$  МПа,  $T = 330, 340$  и  $350^\circ\text{C}$ . Катализаторы тестировали в течение 24 ч на каждом температурном режиме. Остаточное содержание серы измеряли на приборе TE Instruments Xplorer SN с использованием ультрафиолетовой флуоресценции по стандарту ISO 20846:2004. Суммарная погрешность анализа составила  $\pm 8$  ppm.

Рентгенофазовый анализ (РФА) сульфидированных образцов катализаторов после реакции выполняли с помощью порошкового дифрактометра STOE STADI MP (STOE, Германия), оснащенного детектором MYTHEN2 1K, с использованием MoK $_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 0.7093$  Å). Интервал сканирования варьировался от 2 до 69°, шаг сканирования составлял 0.015° при 2 $\theta$ . Полученные данные анализировали для получения среднего размера кристаллитов. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР —  $D$ ) определяли по уширению дифракционных пиков. Фазовый анализ выполнен с использованием дифракционной базы данных ICDD PDF-2.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) записывали на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием немонахроматизированного излучения MgK $_{\alpha}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Шкала энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектрон-

ных линий остоновых уровней золота, серебра и меди:  $Au4f_{7/2}$  – 84.0 эВ,  $Ag3d_{5/2}$  – 368.3 эВ и  $Cu2p_{3/2}$  – 932.7 эВ. Образцы наносились на двусторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия  $Al2p$  от алюминия в составе носителя ( $E_{св} = 74.5$  эВ).

Структуру сульфидированных катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Для съемки в режиме ПЭМ ВР использовался просвечивающий электронный микроскоп ThemisZ (США, Thermo Fisher Scientific) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Микрофотографии записывали с использованием ПЗС-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для оценки распределения активных металлов была использована методика HAADF.

HCNS-анализ проводили на автоматическом элементном анализаторе EURO EA 3000. Погрешность анализа составила 0.3 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование катализаторов в гидроочистке ПДФ показало, что условия сульфидирования заметно влияют на каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА). Усредненные результаты остаточного содержания серы и азота для каждо-

го температурного режима для всех испытанных образцов приведены на рис. 1.

Сравнение катализаторов, сульфидированных по стандартной технологии (двухступенчатое сульфидирование) и отличающихся только временем сульфидирования (NiMoW-8 и NiMoW-16), показало, что увеличение времени сульфидирования в два раза на обеих стадиях положительно сказывается на активности катализаторов в ГДС- и ГДА-реакциях. При этом отмечено, что больший эффект наблюдается для ГДС-активности. Вероятно, более высокая активность катализатора при увеличении выдержки на обеих стадиях сульфидирования связана с лучшей степенью сульфидирования. Это предположение будет далее освещено в статье с использованием различных методов исследования.

Увеличение давления в реакторе не привело к положительному эффекту (NiMoW-ВД2). ГДС-активность полученного образца существенно ниже в сравнении с образцом NiMoW-16. При этом ГДА-активности, полученные для катализаторов NiMoW-ВД2 и NiMoW-16, близки. Принимая во внимание тот факт, что превращение азотсодержащих ароматических соединений, присутствующих в сырье, происходит по пути гидрирования ароматического кольца [11], а превращение серосодержащих компонентов происходит по пути либо гидрирования, либо прямого гидрообессеривания через разрыв связи C–S [12], становится очевидно, что повышение давления в системе приводит к уменьшению вклада реакций ГДС по пути прямого гидрогенолиза.

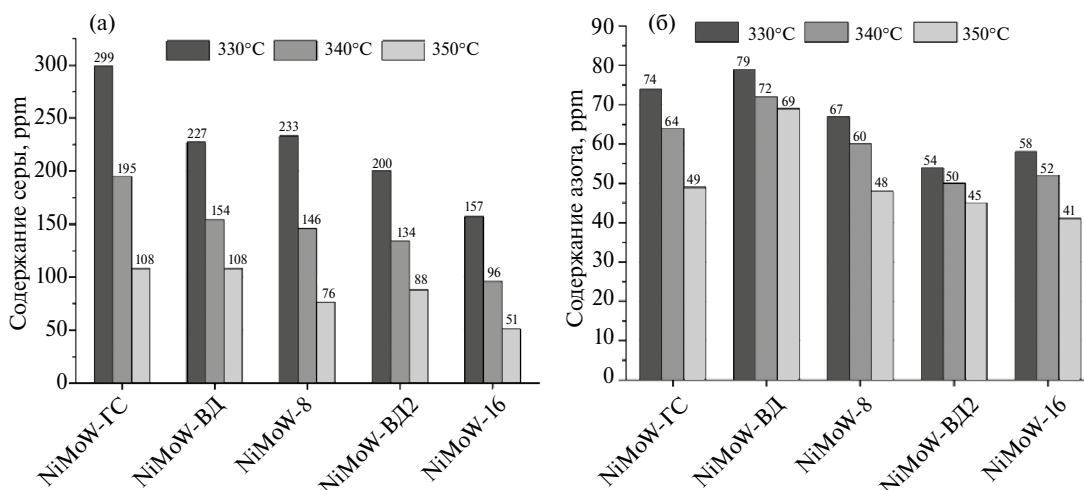


Рис. 1. Остаточное содержание серы (а) и азота (б) в продуктах гидроочистки после реакции при 330, 340 и 350°C для массивных катализаторов, сульфидированных в различных условиях.

Переход к сульфидированию при повышенном давлении, но при одной температуре сульфидирования ( $340^{\circ}\text{C}$ ) с выдержкой в течение 32 ч, приводит к еще большему снижению активности катализатора (NiMoW-ВД). Условия для катализатора NiMoW-ВД были выбраны на основании результатов работы [13], где проводилось исследование влияния времени, ОСПС, давления и температуры жидкофазного сульфидирования с использованием ДМДС на характеристики массивного NiMoW-катализатора. Авторы установили, что оптимальное значение ОСПС составляет  $2\text{--}3\text{ ч}^{-1}$ , температура  $330\text{--}340^{\circ}\text{C}$ , давление 6.0 МПа. В нашем случае образец NiMoW-ВД1 был сульфидирован при давлении 6.0 МПа,  $\text{H}_2/\text{сырье} = 800\text{ Нм}^3/\text{м}^3$  и температуре  $340^{\circ}\text{C}$ . При всех температурах процесса каталитическая активность в ГДС этого образца существенно уступала образцу NiMoW-ВД2. При этом отмечено значимое снижение активности в ГДА. Таким образом, при использовании только высокотемпературной стадии сульфидирования, повышенного соотношения  $\text{H}_2/\text{сырье}$  и высокого давления происходит снижение активности как по пути прямого гидрогенолиза, так и по пути гидрирования.

Мы предположили, что отсутствие низкотемпературной стадии сульфидирования и высокое парциальное давление водорода приводит, во-первых, к частичному восстановлению сульфидов активных металлов и потери структурной серы из активного компонента, во-вторых, к низкому промотированию никелем частиц  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Поскольку удаление серы из активного компонента является обратимым процессом, то ее потери можно снизить путем увеличения концентрации сульфидирующего агента, или проведением процесса сульфидирования

при более низком парциальном давлении водорода, что подтверждается данными активности для образца NiMoW-ВД2.

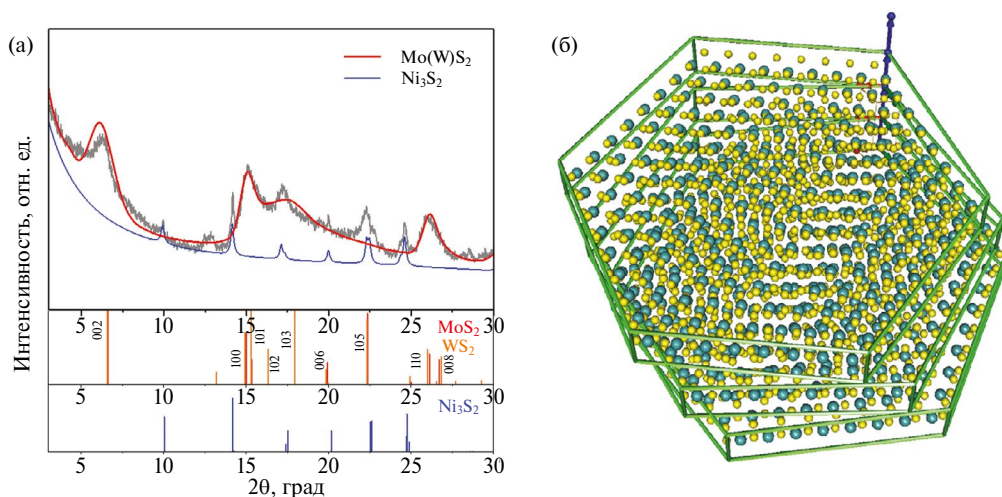
Сравнительные данные для образца, сульфидированного в токе сероводорода, показывают, что полученный образец существенно уступает в активности образцам, сульфидированным жидкофазно.

Для установления причин изменения активности при изменении условий сульфидирования катализаторы после реакции отмывали толуолом и исследовали методами РФА, РФЭС и ПЭМ ВР.

Обобщенные данные РФА представлены в табл. 2. Дифракционная картина катализатора NiMoW-8 представлена на рис. 2а для примера. Узкие рефлексы относятся к фазе  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (PDF#00-044-1418  $a = b = 5.745\text{ \AA}$ ,  $c = 7.135\text{ \AA}$ ). Средний размер ОКР  $D = 23.5\text{ нм}$ . На дифракционной картине наблюдаются сильно уширенные пики в области углов  $4^{\circ}\text{--}7.5^{\circ}$ ,  $13^{\circ}\text{--}22.5^{\circ}$  и  $24^{\circ}\text{--}27^{\circ}$  по  $2\theta$ . Рефлексы в данных областях углов характерны для кристаллических фаз сульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  (PDF#00-037-1492,  $a = b = 3.161\text{ \AA}$ ,  $c = 12.299\text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ ) и сульфида вольфрама  $\text{WS}_2$  (PDF#00-008-0237,  $a = b = 3.154\text{ \AA}$ ,  $c = 12.360\text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ ). Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность сульфидной фазы. Точно определить состав фазы сульфида не представляется возможным. Уширение самого интенсивного пика (002) на  $6.2^{\circ}$  указывают на ультрамалый размер ОКР по кристаллографическому направлению (001), являющемуся направлением укладки пакетов S—Me—S в слоистой структуре  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Рефлекс 002 довольно интенсивный, тогда как рефлексы 103, 105, 008 сильнее уширены и практически отсутствуют. Это указывает на на-

Таблица 2. Данные РФА для катализаторов

Образец	NiMoW-8	NiMoW-16	NiMoW-ВД	NiMoW-ВД2	NiMoW-ГС
Параметры ячейки фазы $\text{Ni}_3\text{S}_2$	$a = b = 5.745\text{ \AA}$ , $c = 7.135\text{ \AA}$				
Параметры ячейки фазы $\text{MoS}_2$	$a = b = 3.161\text{ \AA}$ , $c = 12.299\text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ , $\gamma = 120^{\circ}$				
Параметры ячейки фазы $\text{WS}_2$	$a = b = 3.154\text{ \AA}$ , $c = 12.360\text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ , $\gamma = 120^{\circ}$				
Размер ОКР ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), нм	23.5	13.5	23.0	31.0	32.0
Количество слоев в пакете кристаллитов $\text{Mo(W)S}_2$	3	2	2	3	2
$L_{\text{max}}$ вдоль пластины, нм	4.7	3.5	5.5	4.1	3.5



**Рис. 2.** Порошковая дифракционная картина образца NiMoW-8 в сравнении с рассчитанными профилями для высокодисперсных частиц  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  и частиц  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (а) и графическое изображение модельных трехпакетных кристаллитов  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  гексагональной формы с разворотом пакетов (б).

личие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и разворотом (смещением) слоев относительно друг друга.

Проведено моделирование рентгенограммы, полученной для образца NiMoW-8, методом Дебая DFA (Debye Function Analysis) по методике, описанной в работе [14]. Наилучшее соответствие показала модель трехпакетных ( $n = 3$ ) кристаллитов  $\text{Mo(W)S}_2$  гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\text{max}} = 4.7$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении  $\{110\}$   $D = 4.2$  нм. В модельной частице есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на  $6^\circ$  относительно друг друга (рис. 2б).

Для образца NiMoW-16 также наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (PDF#00-044-1418  $a = b = 5.745$  Å,  $c = 7.135$  Å). Однако средний размер ОКР существенно снижается —  $D = 13.5$  нм. На дифракционной картине также есть сильно уширенные пики в области углов  $4^\circ$ – $7.5^\circ$ ,  $13^\circ$ – $22.5^\circ$  и  $24^\circ$ – $27^\circ$  по  $2\theta$ , указывающие на присутствие высокодисперсных, плохо окристаллизованных фаз сульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  или сульфида вольфрама  $\text{WS}_2$  (рис. 3). Точно определить состав фазы сульфида не представляется возможным. Моделирование рентгенограммы методом Дебая показало наилучшее соответствие модели двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов

$\text{Mo(W)S}_2$  гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\text{max}} = 3.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении  $\{110\}$   $D = 3.1$  нм. Таким образом, размер частиц уменьшается при увеличении времени сульфидирования. В модельной частице также есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на  $6^\circ$  относительно друг друга.

На дифракционной картине образцов катализаторов NiMoW-ВД и NiMoW-ВД2 также есть сильно уширенные пики в области углов  $4^\circ$ – $7.5^\circ$ ,  $13^\circ$ – $22.5^\circ$  и  $24^\circ$ – $27^\circ$  по  $2\theta$ , характерные для кристаллических фаз сульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  и сульфида вольфрама  $\text{WS}_2$  (рис. 3). Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность сульфидной фазы. Узкие рефлексы относятся к фазе  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  со средним размером ОКР  $D = 23$  нм для образца NiMoW-ВД и ОКР  $D = 31$  нм для образца NiMoW-ВД2. То есть при увеличении только давления в системе размер первичных частиц увеличивается, а при одновременном увеличении давления и использовании только одной высокотемпературной стадии сульфидирования происходит незначительное уменьшение размера кристаллитов.

Также для данных образцов, как и для образца NiMoW-8, наблюдается уширение самого интенсивного пика 002 на  $6.2^\circ$ , что указывает на ультрамалый размер ОКР по кристаллографи-



ческому направлению укладки пакетов S—Me—S в слоистой структуре MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>. Также наблюдается интенсивный рефлекс 002, при этом рефлексы 103, 105, 008 сильнее уширены и практически отсутствуют. Это так же, как в случае образца NiMoW-8, указывает на наличие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и их разворотом слоев относительно друг друга.

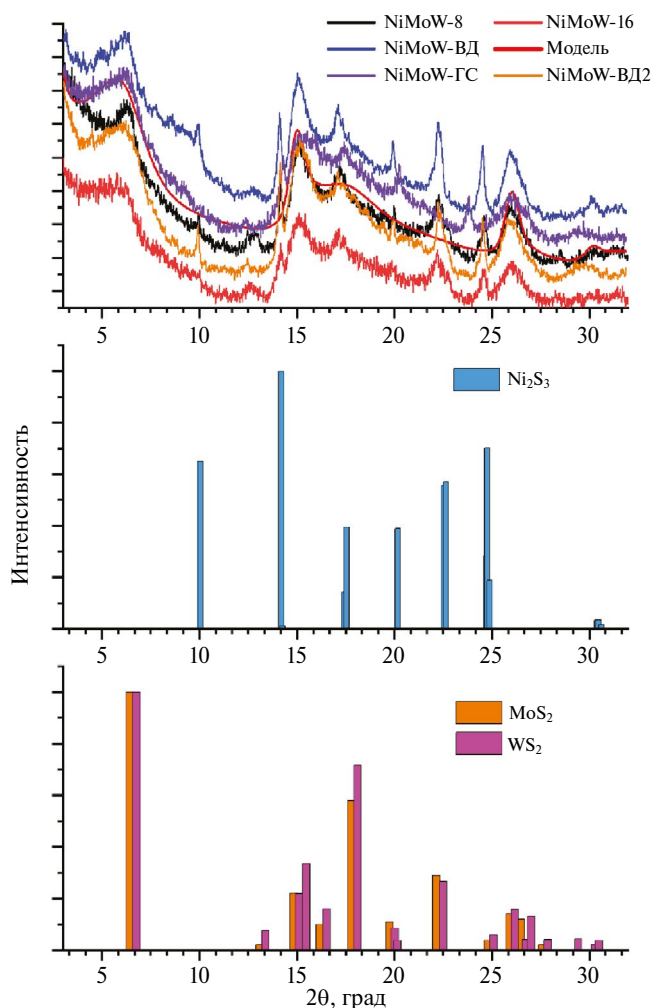
Моделирование рентгенограммы методом Дебая показало, что наилучшее соответствие для образца NiMoW-ВД показала модель двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов MoS<sub>2</sub> гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины

$L_{\max} = 5.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 4.7$  нм. Тогда как для образца NiMoW-ВД2 наилучшее соответствие показала модель трехпакетных ( $n = 3$ ) кристаллитов MoS<sub>2</sub> гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 4.1$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 3.6$  нм. При этом в обоих случаях в модельной частице есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на 6° относительно друг друга.

Для образца катализатора, полученного газовой сульфидацией, также наблюдаются рефлексы от Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> с ОКР  $D = 32$  нм, MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>. Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность (рис. 3). Образец также характеризуется наличием турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и разворотом или смещением слоев относительно друг друга. По результатам моделирования рентгенограммы для катализатора, сульфидированного газовой, лучшее соответствие показала модель двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов MoS<sub>2</sub> гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 3.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 3.1$  нм.

На рис. 4 приведены для примера микрофотографии образцов NiMoW-16 и NiMoW-ГС. Согласно данным ПЭМ ВР, молибден и вольфрам достаточно равномерно располагаются в объеме образца. Катализаторы, полученные жидкофазным сульфидированием, довольно близки между собой — во всех образцах наблюдается сегрегация никеля в виде сульфидов, причем образующиеся частицы довольно большого размера. При переходе к газовой сульфидации не отмечено значимых изменений размера сегрегированных частиц сульфида никеля.

Исследование катализаторов методом HCNS-анализа показало, что количество серы, приходящееся на все присутствующие в катализаторе металлы (14.9% Ni, 12.1% Mo, 18.3% W, 17.4% Al), превышает молярное содержание металлов по данным химического анализа и составляет 18–20%. Таким образом, на объемном уровне не обнаружено различий в степени сульфидирования активных металлов. Учитывая, что сера может связываться не только с активными метал-



**Рис. 3.** Порошковая дифракционная картина образцов NiMoW-8, NiMoW-16, NiMoW-ВД, NiMoW-ВД2 и NiMoW-ГС в сравнении с рассчитанными профилями для высокодисперсных частиц Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и частиц MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>.

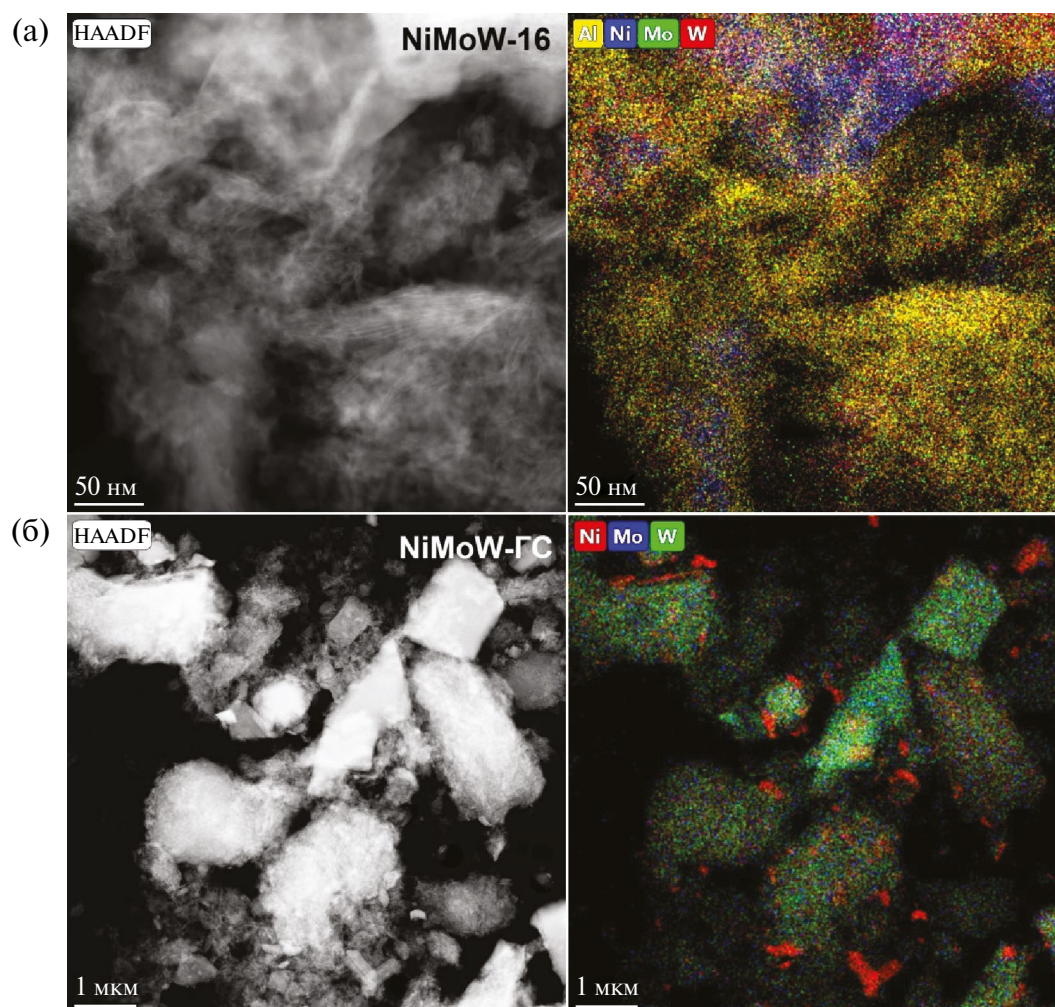


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ ВР-катализаторов NiMoW-16 (а) и NiMoW-ГС (б).

лами, но присутствовать в виде элементной серы в микропорах от разложения сероводорода, катализаторы изучали методом РФЭС для получения более точной информации о сульфидно-оксидных формах металлов.

Стоит отметить, что для предотвращения возможного окисления образцов на воздухе в процессе транспортировки из реактора в РФЭС-спектрометр, образцы хранили в гексане, а после нанесения на держатель откачивались до сверхвысоковакуумных (СВВ) условий. На рис. 5 в качестве примера приведены РФЭС-спектры для образца NiMoW-ВД2 (РФЭС-спектры остальных образцов раскладывались на индивидуальные компоненты аналогичным образом и не приведены на рисунке). В приведенных спектрах

Mo3d (рис. 5а) пики с энергиями связи  $\sim 226.2$  и  $\sim 233.2$  эВ относятся к сере (регион S2s) и характерны для серы в составе сульфидов ( $S^{2-}$ ) и сульфатов ( $S^{6+}$ ) соответственно. В РФЭС-спектре Mo3d для образца NiMoW-ВД2 присутствуют два дублета с энергиями связи Mo3d<sub>5/2</sub>  $\sim 229.0$  и  $232.6$  эВ, что характерно для молибдена в состоянии Mo<sup>4+</sup> и Mo<sup>6+</sup> [15–17]. Кроме того, в образце NiMoW-8 присутствовал низкоинтенсивный аналогичный дублет с энергией связи Mo3d<sub>5/2</sub>  $\sim 230.7$  эВ, что характерно для молибдена в состоянии Mo<sup>5+</sup> [15–17] (табл. 3). В РФЭС-спектре Ni2p<sub>3/2</sub> (рис. 5б) присутствуют два пика с энергиями связи  $\sim 854.0$  и  $856.2$  эВ. Пик с энергией связи Ni2p<sub>3/2</sub>  $\sim 854.0$  эВ характерен для никеля Ni<sup>2+</sup> в составе фазы NiMoS [15, 16] и/или триметаллической NiMoWS-фазы [15, 16], в то время



как пик с энергией связи 856.2 эВ характерен для  $\text{Ni}^{2+}$  в составе  $\text{NiO}$ . Два пика, смещенных в область больших значений энергии связи на ~6 эВ, являются спутниками, характерными для  $\text{Ni}^{2+}$ . РФЭ-спектры  $\text{W}4f$  (рис. 5в) раскладываются двумя дублетами с энергиями связи  $\text{W}4f_{7/2} \sim 32.6$  и 36.0 эВ, которые характерны для вольфрама  $\text{W}^{4+}$  и  $\text{W}^{6+}$  соответственно [15, 16, 18]. Согласно полученным результатам РФЭС (табл. 3), катализаторы, полученные при жидкофазном длительном сульфидировании ( $\text{NiMoW-16}$ ) и при газофазном сульфидировании, содержат 100% молибдена в наиболее активном состоянии  $\text{Mo}^{4+}$ . При уменьшении времени сульфидирования, увеличении давления или уменьшении количества стадий сульфидирования происходит снижение доли  $\text{Mo}^{4+}$  до 90–96%. Кроме того, катализатор с большим временем сульфидирования и катализатор, сульфидированный газофазно, характеризуются большей долей никеля в сульфидном состоянии в составе промотированной активной фазы ( $\text{NiMo(W)S}$ ). Также отмечено снижение доли вольфрама в активном состоянии  $\text{W}^{4+}$  при уменьшении времени сульфидирования. Как было упомянуто выше в силу того, что образцы транспортировались в гексане, что препятствовало воздействию кислорода воздуха на образцы, наиболее вероятно, содержание оксидов металлов, наблюдающихся в РФЭ-спектрах связано именно с эффективностью сульфидирования образцов, а не с их последующим окислением.

Таким образом, наиболее активный катализатор, сульфидированный жидкофазно, содержит большее количество металлов в наиболее активном состоянии, что, по-видимому, является определяющим для активности в ГДС- и ГДА-реакциях. Отдельно необходимо отметить, что образцы, обладающие меньшей активностью, характеризуются меньшей поверхностной концентрацией активных металлов, то есть более высокой дисперсностью. При этом условия газофазного сульфидирования также хорошо подобраны, так как обеспечивают высокий уровень сульфидирования металлов и промотирования активной фазы, наравне с образцом  $\text{NiMoW-16}$ .

Несмотря на то что газофазно сульфидированный образец также показал высокое содержание активных металлов в наиболее активной форме, наряду с высокой степенью промотирования, его активность достаточно низкая. При этом в данном образце наблюдается наибольшая поверхностная концентрация металлов, что указывает на агломерацию активных частиц (табл. 3).

Нами было также отмечено, что результаты тестирования достаточно хорошо коррелируют с размером ОКР частиц сульфида никеля. Причем для газофазно сульфидированного образца было получено одно из наиболее высоких значений ОКР — 32, тогда как для образца

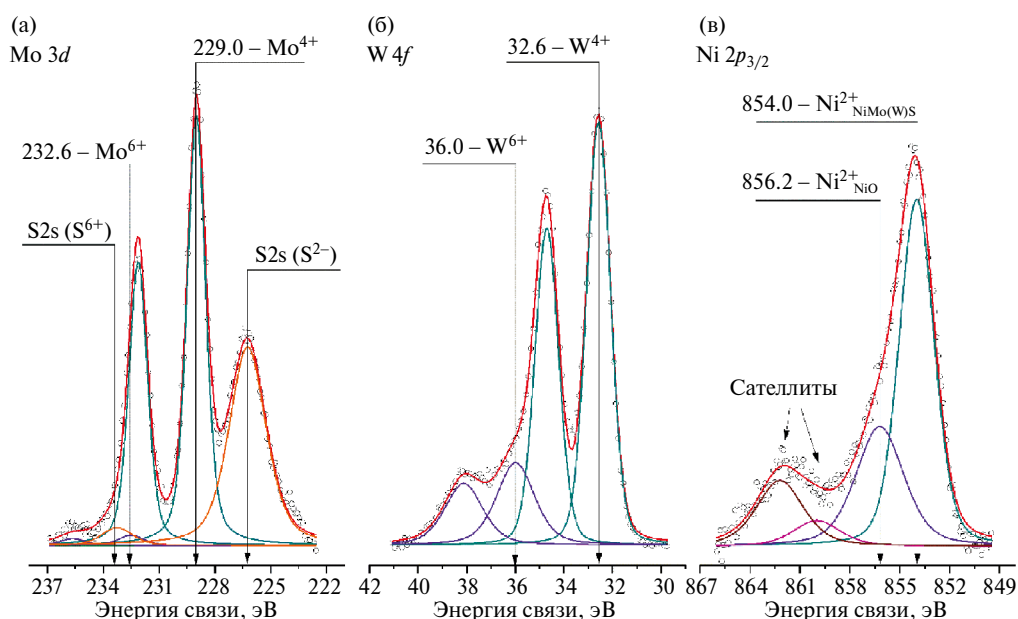


Рис. 5. РФЭ-спектры  $\text{Mo}3d$  (а),  $\text{W}4f$  (б) и  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (в) для образца  $\text{NiMoW-BD2}$ .

**Таблица 3.** Процентное содержание соединений в различных состояниях (атомные проценты) из данных РФЭС и содержание серы по данным HCNS-анализа

Соединения	Процентное содержание соединений в катализаторах, ат.%				
	NiMoW-8	NiMoW-16	NiMoW-ВД	NiMoW-ВД2	NiMoW-ГС
Ni в составе NiMoS, NiWS или NiMoWS-фаз	79.1	88.5	58.2	63.3	83.5
NiO <sub>x</sub>	20.5	11.5	41.8	36.7	16.5
MoS <sub>2</sub> (Mo <sup>4+</sup> )	90.1	100	94.6	96.9	100
MoS <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (Mo <sup>5+</sup> )	5.4	—	—	—	—
MoO <sub>x</sub> (Mo <sup>6+</sup> )	4.5	—	5.4	3.1	+
WS <sub>2</sub> (W <sup>4+</sup> )	65.4	71.0	73.8	74.4	73.2
WO <sub>x</sub> (W <sup>6+</sup> )	34.6	29.0	26.2	25.6	26.8
Ni, %	1.3	1.3	1.3	1.8	4.0
Mo, %	1.4	1.5	1.7	1.9	2.4
W, %	1.5	1.6	1.9	2.2	2.7
S, %	9.6	10.4	9.5	12.0	23.4
Al, O, C, %	остальное	остальное	остальное	остальное	остальное
Содержание серы из HCNS-анализа, мас.%	19	20	18	19	20

NiMoW-16 — самое низкое значение 13.5. Более того, для жидкофазно сульфидированных катализаторов также наблюдается корреляция в снижении активности при увеличении ОКР сульфида никеля. Учитывая, что размеры характеристики образцов позволяют провести сравнение как двух разных методов сульфидирования, так и образцов в рамках одного метода, можно сделать вывод, что размер кристаллитов сульфидов никеля оказывает значимое влияние на активность катализаторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температуры, времени и давления водорода в процессе сульфидирования массивных гранулированных NiMoW-катализаторов на их физико-химические характеристики и каталитическую активность. Сульфидирование проводили в жидкой фазе непосредственно в ректоре гидроочистки. Референсный образец фракции катализатора был сульфидирован в потоке сероводорода при 220°C (низкотемпературная стадия) в течение 2 ч и при 450°C (высокотемпературная стадия) в течение 2 ч. Катализаторы были испытаны в гидроочистке ПДФ. Установлено, что двукратное увеличение времени сульфидирования (до 16 ч) на низкотемпературной и высокотемпературной стадиях при прочих равных параметрах приводит к снижению остаточного содержания

серы в 1.5 раза. Увеличение давления водорода не только не способствует увеличению активности, но и, наоборот, снижает — остаточное содержание серы увеличивается в 1.3–1.7 раза. Еще более заметное снижение активности наблюдается при высоких соотношениях H<sub>2</sub>/сырье — увеличение остаточного содержания серы в 1.4–2.1 раза. Референсный образец, сульфидированный сероводородом, заметно уступает по активности в реакции ГДС всем другим катализаторам.

Данные РФА показывают, что для фракции газофазно сульфидированного катализатора характерна высокая дисперсность и плохая окристаллизованность сульфидных частиц (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и NiS<sub>2</sub>). Для катализаторов после жидкофазного сульфидирования имеют место более интенсивные дифракционные рефлексы Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>. Сульфидные частицы также имеют высокую дисперсность и плохую окристаллизованность. Во всех случаях для MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> отмечено наличие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Обнаружена корреляция между ОКР частиц сульфида никеля и активностью катализаторов в гидрообессеривании. Чем больше ОКР Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, тем ниже активность катализатора. В порядке увеличения ОКР образцы можно расставить следующим образом: длительное сульфидирование < короткое сульфидирование ~ высокое давление < NiMoW — высокое давление

и высокий расход водорода ~ газофазное сульфидирование.

По данным ПЭМ ВР не обнаружено значимых изменений в зависимости от условий сульфидирования. Во всех случаях наблюдается достаточно равномерное распределение Mo и W, тогда как никель частично выходит из состава активной фазы и находится в виде агрегатов сульфида никеля.

Основные изменения в катализаторах наблюдаются по данным РФЭС, где видно, что наибольшее содержание активной фазы и ее промотирование получено для наиболее активного катализатора: NiMoW-16 (100% Mo<sup>4+</sup> и 88.5% Ni в NiMo(W)S-фазе), тогда как увеличение давления или снижение времени сульфидирования приводит к снижению степени промотирования активного компонента и доли активных металлов в их наиболее активном состоянии до 90–97% Mo<sup>4+</sup> и 58–79% Ni в NiMo(W)S-фазе.

На основании вышеизложенных результатов был сделан вывод, что наилучшими условиями жидкофазного сульфидирования гранулированных массивных катализаторов из вышеприведенных являются: продолжительность первой стадии при 240°C — 16 ч, продолжительность второй стадии при 340°C — 16 ч, H<sub>2</sub>/сырье — 300 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, ДМДС/ПДФ — 20 г/л, ОСПС — 2 ч<sup>-1</sup>, P — 3.8 МПа.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144, <https://rscf.ru/en/project/22-73-10144/>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Мухачева Полина Павловна*, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5005-0781>, SPIN-код: 7705-1847. E-mail: mpp@catalysis.ru

*Надеина Ксения Александровна*, к.х.н., ст.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2671-5146>, SPIN-код: 2122-5946. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

*Ватутина Юлия Витальевна*, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8898-9762>, SPIN-код: 4868-9430, E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

*Будуква Сергей Викторович*, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7450-3960>, SPIN-код: 5644-0260. E-mail: zsm@catalysis.ru

*Пахарукова Вера Павловна*, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8808-0161>, SPIN-код: 4182-2542. E-mail: verapakharukova@yandex.ru

*Панафидин Максим Андреевич*, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6897-7692>, SPIN-код: 9736-2244. E-mail: mpanafidin@catalysis.ru

*Герасимов Евгений Юрьевич*, к.х.н., вед.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3230-3335>, SPIN-код: 6262-5564. E-mail: gerasimov@catalysis.ru

*Климов Олег Владимирович*, к.х.н., вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>, SPIN-код: 3483-2900. E-mail: klm@catalysis.ru

*Носков Александр Степанович*, член-корр., зав. ОТКП, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>, SPIN-код: 9504-5672. E-mail: noskov@catalysis.ru

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Texier S., Berhault G., Pérot G., Harlé V., Diehl F. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides: comparison with H<sub>2</sub>S and effect of different solvents // J. Catal. 2004. V. 223. P. 404–418. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.011>
2. Van Haandel L., Bremmer G.M., Hensen E.J.M., Weber T. Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts // J. Catal. 2016. V. 342. P. 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.009>
3. Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J.A. Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon // J. Catal. 1988. V. 112. P. 516–527. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4)
4. Cattaneo R., Weber T., Shido T., Prins R. A Quick EXAFS study of the sulfidation of NiMo/SiO<sub>2</sub>

- hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands // *J. Catal.* 2000. V. 191. P. 225–236.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2784>
5. *Medici L., Prins R.* The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 163. P. 38–49.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0303>
  6. *Wang J., Wang Y., Wen J., Shen M., Wang W.* Effect of phosphorus introduction strategy on the surface texture and structure of modified alumina // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 121. P. 208–218.  
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2009.01.035>
  7. *Amaya S.L., Alonso-Núñez G., Cruz-Reyes J., Fuentes S., Echavarría A.* Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure (NH<sub>4</sub>) Ni<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // *Fuel.* 2015. V. 139. P. 575–583.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.046>
  8. *Yin C., Wang Y., Xue S., Liu H., Li H., Liu C.* Influence of sulfidation conditions on morphology and hydrotreating performance of unsupported Ni–Mo–W catalysts // *Fuel.* 2016. V. 175. P. 13–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.029>
  9. *Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Klimov O.V., Noskov A.S.* Unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst: influence of the atomic ratio of active metals on the HDS and HDN activity // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 1671.  
<https://doi.org/10.3390/catal12121671>
  10. *Mukhacheva P.P., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Budukva S.V., Panafidin M.A., Pakharukova V.P., Parfenov M.V., Gerasimov E.Y., Klimov O.V., Noskov A.S.* Comparison of the HDS DBT reaction using bulk and supported catalysts // *Chim. Techno Acta.* 2024. V. 11. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.2.06>
  11. *Jian M., Prins R.* Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *J. Catal.* 1998. V. 179. P. 18–27.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2181>
  12. *Huirache-Acuña R., Alonso-Núñez G., Martínez-Sánchez R.* Mechanical alloying: an alternative method to produce NiMoW HDS catalysts // *J. Mex. Chem. Soc.* 2021. V. 65. P. 1.  
<https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1277>
  13. *Yin C., Wang Y.* Effect of sulfidation process on catalytic performance over unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalysts // *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. P. 1004–1012.  
<https://doi.org/10.1007/s11814-017-0016-2>
  14. *Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Y., Vlasova E., Bukhtiyarova G.A., Tsybulya S.V.* Total scattering debye function analysis: effective approach for structural studies of supported MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 10914–10922.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01254>
  15. *Mukhacheva P.P., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pakharukova V.P., Danilova I.G., Panafidin M.A., Klimov O.V., Noskov A.S.* Effects of heat treatment temperature on the physicochemical properties and catalytic performance of bulk Ni–Mo–W catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. P. 1302–1310.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544124010043>
  16. *Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Prosvirin I.P., Larina T.V., Klimov O.V., Noskov A.S., Atuchin V.V.* Optimal Choice of the preparation procedure and precursor composition for a bulk Ni–Mo–W catalyst // *Inorganics.* 2023. V. 11. P. 89–95.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics11020089>
  17. *Xiao C., Zou Y., Liu Z., Li D., Kong X., Gao D., Wang C., Duan A., Xu C., Wang X.* Monodisperse dendritic micro-mesoporous composite self-assembled with tiny TS-1 seeds as efficient catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophenes // *Fuel.* 2024. V. 361. P. 130644.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130644>
  18. *Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Kapishnikov A.V., Tolstogouзов A., Fu D.J.* Quantifying the surface modification induced by the argon cluster ion bombardment of KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Nd single crystal // *Mater. Res. Bull.* 2023. V. 158. P. 112082.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112082>