

УДК 544.478.02

## ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАССИВНЫХ Ni–Mo–W-КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2024 г. П. П. Мухачева\*, Ю. В. Вагутина, К. А. Надеина, С. В. Будуква, В. П. Пахарукова,  
И. Г. Данилова, М. А. Панафидин, О. В. Климов, А. С. Носков

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,  
Новосибирск, 630090 Россия  
E-mail: mpp@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2024

После доработки 3.03.2024

Принята к публикации 7.03.2024

Проведено исследование зависимости физико-химических характеристик массивного гранулированного Ni–Mo–W-катализатора от температуры его термообработки. Приготовленные массивные катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, CHNS-элементного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для оценки активности катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования проводили тестирование в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Установлено, что при прокаливании гранулированного массивного катализатора при 400°C и ниже в образцах присутствуют рентгеноаморфные соединения. В случае прокаливании при температуре выше 400°C в образцах преобладает фаза молибдата никеля. Для данных образцов было обнаружено уменьшение доли активной сульфидной фазы после сульфидирования, в сравнении с образцами, в которых оксидный предшественник был в виде рентгеноаморфных соединений. По результатам тестирования было установлено, что наибольшей активностью в реакциях гидрообессеривания вакуумного газойля обладает катализатор прокалённый при 300°C.

**Ключевые слова:** массивный Ni–Mo–W-катализатор; термообработка; гидрообессеривание; гидродеазотирование; гидроочистка

DOI: 10.56304/S2414215823020041; EDN: RHYMMM

Несмотря на развитие химических процессов, относящихся к «зеленой химии» и низкоуглеродной энергетике, нефтепереработка остается одной из ключевых технологий для снабжения энергоресурсами. К крупнотоннажным процессам нефтепереработки относятся процессы каталитического крекинга, риформинга, гидроочистки, среди которых гидроочистка (ГО) является преобладающим процессом [1]. Процесс ГО решает различные задачи: производство ультранизких (ULSF — ultra-low sulfur fuel) моторных топлив, соответствующих экологическим стандартам Евро-5 (ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) и ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228:2004)); подготовка вакуумного газойля для каталитического крекинга или гидрокрекинга; селективное удаление серы при сохранении олефинов бензинов каталитического крекинга; облагораживание масляных дистиллятов.

Главную роль в развитии процесса ГО сыграли экологические требования, обусловленные тем, что при сжигании топлив низкого качества в атмосферу выбрасывается очень большое количество вредных веществ (оксиды серы, азота, углерода). Таким образом, процесс ГО, ставший ключевым еще в 70-е гг. XX в., остается таковым сегодня и приобретает еще большее значение в свете необходимости создания глубокоочищенных продуктов нефтепереработки. Увеличение доли дистиллятов вторичных процессов — движущая сила развития процесса ГО. В частности в процесс ГО вовлекают газойли вторичного происхождения и остаточные продукты нефтепереработки, что обуславливает необходимость проводить процессы ГО в более жестких условиях или искать более активные катализаторы.

Как правило, в качестве катализаторов ГО используют высокоактивные сульфидированные би-

металлические соединения, представляющие собой сульфиды  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , промотированные атомами  $\text{Ni}(\text{Co})$ , нанесенные на различные пористые носители, в роли которых обычно используют оксиды, например  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Активным компонентом в катализаторах ГО считается  $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo}(\text{W})\text{-S}$ -фаза 2-го типа [2]. Катализаторы, содержащие такую фазу, активны как в переработке прямогонного сырья, так и в переработке сырья с добавлением до 30% фракций вторичных процессов.

Катализаторы без носителя, или массивные катализаторы (МК) привлекают большое внимание уже на протяжении многих лет. Применение именно таких каталитических систем является перспективным способом получения гидроочищенных дистиллятов. В сравнении с нанесенными катализаторами такие массивные системы характеризуются более высоким содержанием активной сульфидной фазы (от 80 до 100 мас. %). Отсутствие носителя, и, следовательно, полное отсутствие взаимодействия металл–носитель делает МК идеальными катализаторами ГО с высокой объемной долей активного компонента. С тех пор как компания Albemarle опубликовала информацию о создании коммерческого  $\text{Ni-Mo-W}$ -катализатора серии «Nebula», обладающего чрезвычайно высокой активностью в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) [3], было опубликовано большое количество работ по синтезу массивных катализаторов ГО с перспективой для промышленного применения [4–6]. Из существующих способов синтеза таких катализаторов наиболее распространены гидротермальный синтез [6, 7], рН-контролируемое осаждение [5, 8], распылительная сушка раствора, содержащего соединения активных металлов [9].

Ранее было показано, что последний способ – наиболее предпочтителен, поскольку полученные этим способом системы обладают гораздо более высокой активностью, чем другие [10]. Метод распылительной сушки раствора, содержащего соединения активных металлов, включает в себя такие этапы, как приготовление раствора, его распылительную сушку и термообработку полученного порошка оксидного предшественника. Очевидно, что параметры каждого этапа влияют на физико-химические характеристики получаемых  $\text{Ni-Mo-W}$ -оксидных соединений.

В связи с этим возникают вопросы определения наиболее предпочтительных условий проведения каждого из этапов приготовления. Например, в работе [11] исследовали влияние термической обработки биметаллического массивного катализатора на его фазовый состав, текстурные характеристики, морфологию частиц и каталитическую актив-

ность. Показано, что катализатор, прокаленный при  $350^\circ\text{C}$ , обладает гораздо более высокой активностью в процессе ГДС, чем другие образцы, в то время как прокаливание при  $320^\circ\text{C}$  предпочтительно для реакции ГДС по маршруту гидрирования (ГИД), а не по маршруту прямого гидрогенолиза  $\text{C-S}$ -связи. В ряде работ и патентов используется температура прокаливания МК  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , однако авторы никак не аргументируют выбранные температуры [11–13]. Очевидно, что прокаливание является определяющим фактором, влияющим на формирование оксидного предшественника активного компонента, что в дальнейшем оказывает влияние на активность и текстурно-прочностные свойства катализаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МК готовили в два этапа. На первом этапе синтезировали оксидный  $\text{Ni-Mo-W}$ -предшественник путем распылительной сушки триметаллического раствора по методике, описанной в [10], с дальнейшим прокаливанием при температуре  $300^\circ\text{C}$  в токе воздуха. Полученные в результате первого этапа порошки  $\text{Ni-Mo-W}$ -предшественников имели молярное соотношение  $\text{Ni/Mo/W}$ , равное  $1/0.5/0.5$ . На втором этапе полученный порошок  $\text{Ni-Mo-W}$ -предшественника использовали для получения гранулированных катализаторов. Гранулированные образцы МК готовили путем экструзии пластичной пасты, состоящей из  $\text{Ni-Mo-W}$ -предшественника и связующего — псевдобемита. Массовое соотношение псевдобемита и порошков предшественников во всех случаях составляло 0,6. Полученные экструдаты сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, а затем прокаливали при температуре  $120\text{--}500^\circ\text{C}$  в токе воздуха в течение 2 ч. В результате была получена серия МК, прокаленных при 120, 200, 300, 400, 450 и  $500^\circ\text{C}$ . Образцы этой серии обозначены как МК-Х, где Х — температура термообработки ( $T_{\text{ГО}}$ ) гранулированного катализатора.

Сульфидированные катализаторы тестировали в ГО вакуумного газойля (ВГО) (7080 ppm S и 958 ppm N). Параметры процесса были следующими: объемная скорость подачи сырья =  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ ;  $P = 8.0 \text{ МПа}$ ;  $T = 340, 350 \text{ и } 360^\circ\text{C}$ . Катализаторы испытывали в течение 48 ч при каждой температуре. В течение первых 24 ч при каждом температурном режиме отбор жидких проб не производили, так как этот период времени был отмечен как отсутствие стационарного состояния. Далее каждые 4 ч отбирали 4 пробы жидкого продукта для анализа. Жидкие продукты ГО анализировали на содержание S и N с помощью анализатора Xplorer-NS Analyzer (TE Instruments, Нидерланды) в соответствии с ASTM

D4629 (для общего содержания N), и ASTM D5453 (для общего содержания S).

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили на спектрометре STOE STADI MP (Германия) с  $\text{MoK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ). Измерения проводили путем сканирования в диапазоне углов  $2^\circ$ – $69^\circ$  с шагом  $0.015^\circ$  при  $2\theta$ .

Текстурные свойства гранулированных катализаторов изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на оборудовании ASAP 2400. Каждый образец предварительно выдерживали в течение одних суток в токе азота при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Удельную площадь поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера.

CHNS- анализ проводили на анализаторе VARIO EL CUBE (Германия) по методике ASTM D3176-15.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию сульфидированных МК выполняли на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием монохроматизированного излучения  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$ ). Шкала энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота, серебра и меди:  $\text{Au}4f_{7/2} - 84.0 \text{ эВ}$ ,  $\text{Ag}3d_{5/2} - 368.3 \text{ эВ}$  и  $\text{Cu}2p_{3/2} - 932.7 \text{ эВ}$ .

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) катализаторов в оксидных состояниях записывали с помощью спектрометра LabRAM HR, Evolution, Horiba (Япония), оснащенного многоканальным ПЗС-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались He–Ne-лазером с длиной волны  $633 \text{ нм}$  и мощностью около  $0.5 \text{ мВт}$  на поверхности образца. Диаметр светового пятна лазера на поверхности образца составлял около  $2 \text{ мкм}$ . Геометрия рассеяния составляла  $180^\circ$ . Разрешение спектрометра составляло  $2.4 \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании состава реактивов, используемых при синтезе Ni–Mo–W-предшественников, можно однозначно сделать вывод, что  $T_{\text{то}}$  будет оказывать значимое влияние на состав и структуру массивных Ni–Mo–W-катализаторов. По данным CHNS-анализа образцов МК-120, МК-300 и МК-500 (табл. 1), лимонная кислота, использованная в качестве комплексообразователя, или продукты ее разложения присутствуют в катализаторах даже при высоких температурах. Однако в образцах, гранулы которых прокаливали при  $500^\circ\text{C}$ , содержание углерода достаточно мало. Известно, что в нанесенных катализаторах гидроочистки разложение цитратных лигандов  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$  в итаконатные  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}$  происходит до  $220^\circ\text{C}$ . При повышении температуры до  $220^\circ\text{C}$

**Таблица 1.** Результаты CHNS-анализа для образцов МК-120, МК-300 и МК-500

Образец	C, мас. %	H, мас. %	N, мас. %	S, мас. %
МК-120	9.2	2.0	2.2	0
МК-300	7.4	1.4	1.4	0
МК-500	0.3	0.5	0.0	0

и выше происходит разложение этих комплексов. В случае массивных катализаторов, очевидно, температура разложения различных углеродсодержащих лигандов повышается.

По данным РФА установлено, что образцы, прокаленные при  $120$ – $450^\circ\text{C}$ , не содержат хорошо окристаллизованных фаз (рис. 1, а). На рентгенограммах образцов МК, прокаленных от  $120$ – $400^\circ\text{C}$ , присутствует широкое гало в диапазоне  $7^\circ$ – $18^\circ$  по  $2\theta$ , что свидетельствует о наличии рентгеноаморфных соединений. Помимо этого, присутствуют рефлексы, относящиеся к псевдобемиту  $\text{AlOOH}$  (PDF# 01-073-9094, 04-010-5683 пространственная группа  $Cmcm$  (63),  $a = 0.2867 \text{ нм}$ ,  $b = 0.1222 \text{ нм}$ ,  $c = 0.3691 \text{ нм}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Следует отметить, что различий в размерах области когерентного рассеивания (ОКР) фазы  $\text{AlOOH}$  для различных кристаллографических направлений ( $[010]$  — направление слоистых структур;  $[100]$ ,  $[001]$  — латеральные размеры пластинчатых кристаллитов) в образцах не наблюдается. Переход псевдобемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдался после прокаливания при  $400^\circ\text{C}$ . На дифракционной картине для МК-400 практически исчезают рефлексы от псевдобемита  $\text{AlOOH}$  и появляются широкие пики, характерные для фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF# 00-029-0063) со шпинелеподобной структурой. Размер ОКР  $D_{\text{РФА}}$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составил  $2.5$ – $3.0 \text{ нм}$ , параметр решетки  $a = 8.050(5) \text{ \AA}$ . Переход псевдобемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  может вносить вклад в снижение удельной поверхности образцов, прокаленных при температуре выше  $400^\circ\text{C}$ .

На рентгенограмме МК-500 наблюдаются интенсивные пики, расположение и относительная интенсивность которых характерны для фазы  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  (PDF# 00-033-0948,  $a = 9.509 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.759 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.667 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.13^\circ$ ) (рис. 1, б). Незначительное смещение рефлексов на малые углы по сравнению с характерными для  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  указывает на увеличение параметров решетки. Это может быть вызвано модификацией молибденсодержащей фазы катионами вольфрама ( $\alpha\text{-NiMo(W)O}_4$ ). Размер ОКР фазы  $\alpha\text{-NiMo(W)O}_4$  составляет  $D_{\text{РФА}} = 7.0 \text{ нм}$ . Кроме того, в образце также наблюдается фаза оксида алюминия. Размер ОКР относится к диапазону  $D_{\text{РФА}} = 4.0$ – $4.5 \text{ нм}$  с параметром решетки  $a = 8.020(5) \text{ \AA}$ .

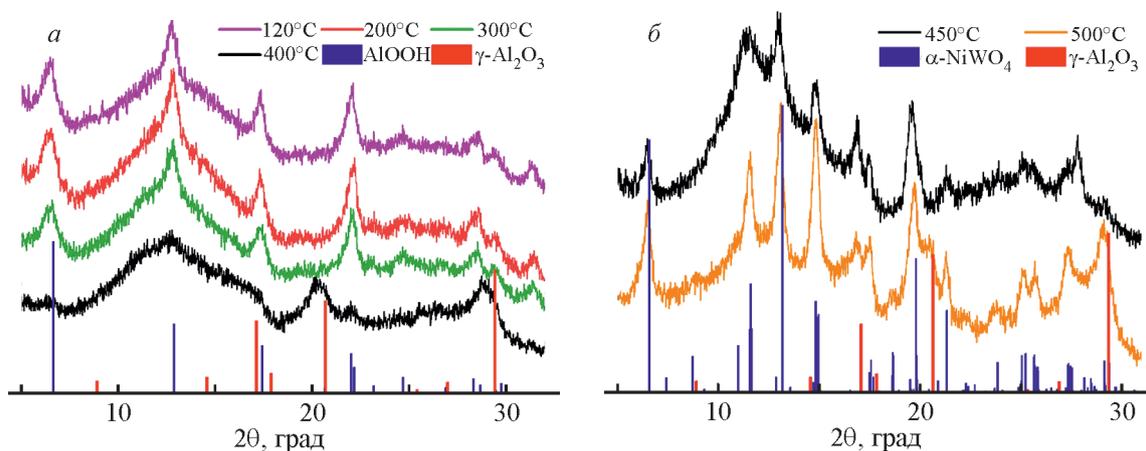


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: МК-120, МК-200, МК-300, МК-400 (а); МК-450 и МК-500 (б).

Известно, что на стадии сульфидирования происходит переход оксидных предшественников активных металлов в сульфидные активные частицы. Можно ожидать, что в случае формирования рентгеноаморфных оксидных предшественников будет происходить более полный переход в сульфидную фазу, тогда как кристалличность фазы негативно скажется на сульфидировании.

По результатам исследования МК методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота обнаружено, что повышение  $T_{\text{ТО}}$  от 120 до 500°C приводит к увеличению  $S_{\text{уд}}$  от 45 до 151 м<sup>2</sup>/г и объема пор ( $V_{\text{п}}$ ) от 0.1 до 0.26 см<sup>3</sup>/г (табл. 2). Исключением является образец МК-450, для него величина  $S_{\text{уд}}$  уменьшается с 151 до 109 м<sup>2</sup>/г в сравнении с МК-400. Наблюдаемые изменения, с одной стороны, обусловлены разложением различных цитратов и солей Ni, Mo, W в NiMoW порошке-предшественнике. С другой стороны, также происходит разложение пластифицирующего агента (азотная кислота) и фазовый переход псевдобемита в оксид алюминия, наблюдаемые методами РФА и CHNS-анализа.

В ходе процесса гидроочистки катализатор должен обладать пористой структурой, обеспечивающей транспорт молекул сырья к активным центрам

и отвод соответствующих продуктов реакции. Катализаторы, приготовленные в нашей работе, имеют достаточно широкое распределение пор по размерам от 5 до 70 нм. На кривых распределения пор по размерам (рис. 2, б) отмечается наличие выраженного максимума в области пор размером до 5 нм. Как видно из табл. 2 и рис. 2, б, во всех случаях преобладают поры более 13 нм, их доля составляет более 50%. При увеличении  $T_{\text{ТО}}$  МК от 120 до 400°C доля пор с диаметрами менее 7 нм увеличивается; при этом доля пор с диаметрами более 13 нм уменьшается.

Стоит отметить, что значительных отличий в форме пор катализаторов не наблюдается (рис. 2, б). Согласно классификации [14], во всех случаях форма изотерм аналогична типу IV(a), характерному для мезопористых материалов. Наличие петли гистерезиса на изотермах указывает на капиллярную конденсацию азота в мезопорах. Все исследованные катализаторы имеют схожие петли гистерезиса, относящиеся к типу H3, характерному для материалов, состоящих из нежестких агрегатов частиц неправильного размера и/или формы. С другой стороны, этот тип петли гистерезиса может наблюдаться для макропористых структур, не заполненных конденсатом.

Таблица 2. Текстульные характеристики катализаторов

Образец	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{п}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{п}}$ , нм	Распределение пор по размерам, %			
				<7 нм	7–13 нм	13–50 нм	> 50 нм
МК-120	42	0.10	9.0	14	15	42	29
МК-200	83	0.13	6.2	13	14	42	31
МК-300	122	0.16	5.2	21	14	37	28
МК-400	151	0.22	5.7	31	15	32	22
МК-450	109	0.20	7.3	24	22	40	14
МК-500	145	0.26	7.3	27	15	36	22

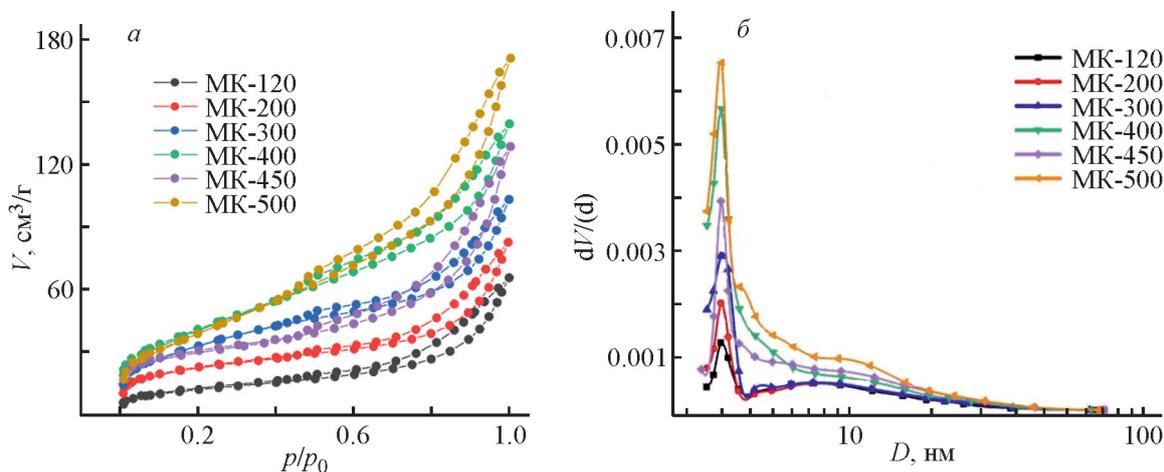


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) для МК.

На спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах) (рис. 3) катализаторов, прокаленных при температуре ниже 450°C, отсутствуют полосы в диапазоне скелетных колебаний неорганических соединений, что, вероятно, связано с экранированием углеродсодержащими соединениями, образующимися при предварительной термической обработке предшественника катализатора при 300°C перед его гранулированием с AlOOH. Спектры катализаторов, прокаленных при более низких температурах (МК-120, МК-200 и МК-300), содержат дополнительные группы сигналов, которые приписываются колебаниям частично разложившихся фрагментов лимонной кислоты. В спектрах образцов МК-400 и МК-450 присутствуют два интенсивных плохо разрешенных сигнала при 1590 и 1355 см<sup>-1</sup>, характерные для большинства видов углеродных материалов, таких как графит и сажа [15]. Полосы, связанные с углеродсодержащими структурами, исчезают после прокаливания при 500°C. Спектр катализатора МК-500 демонстрирует полосы при 958 см<sup>-1</sup> с плечами при 930 и 990 см<sup>-1</sup>, аналогичные тем, что наблюдаются для массивного NiMoO<sub>4</sub>, содержащего избыток MoO<sub>3</sub> и приготовленного методом осаждения [16, 17]. Более того, спектр катализатора МК-500 не содержит широкого сигнала при 870 см<sup>-1</sup>, который может быть отнесен к колебаниям изолированной структуры WO<sub>6</sub> в объемном кристаллическом NiWO<sub>4</sub> [18, 19], что коррелирует с данными РФА, указывающими на формирование смешанной NiMo(W)O<sub>4</sub> фазы.

Данные гидроочистки ВГО при 340–360°C приведены в табл. 3. Серия исследованных образцов демонстрирует увеличение ГДС активности при повышении T<sub>ТО</sub> гранул с 200 до 300°C, но дальнейшее повышение температуры до 400–500°C приводит к ухудшению активности в гидрообессеривании. Эти

результаты хорошо коррелируют с увеличением кристалличности оксидных предшественников, удалением углеродсодержащих компонентов из состава катализаторов и переходом псевдобемитной фазы в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изменение ГДА активности несколько отличается. При любой температуре процесса отмечается снижение ГДА активности катализаторов с увеличением T<sub>ТО</sub>. Таким образом, более предпочтительной температурой прокаливания МК является 300°C.

Для получения более полной информации о формировании активной сульфидной фазы образцы катализаторов МК-200, МК-300, МК-300 и МК-500, выгруженные после испытаний, исследовали методом РФЭС. На рис. 4 представлены примеры РФЭС-спектров Mo3d, W4f, Ni2p и S2p для катализатора МК-300. Для остальных катализаторов спектры

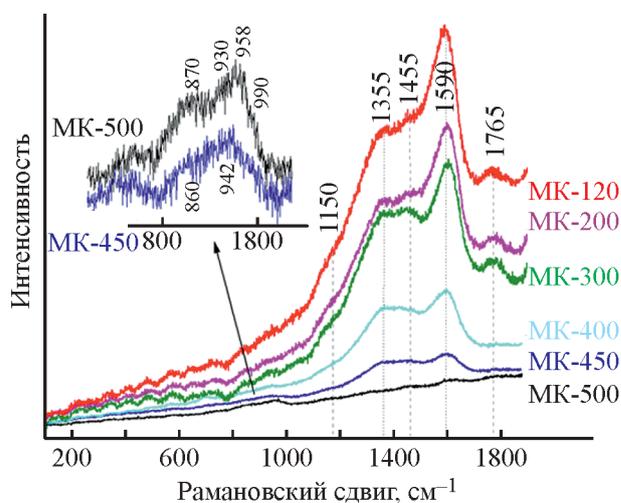


Рис. 3. КР-спектры образцов МК-Х-катализаторов. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра.

**Таблица 3.** Остаточные содержания серы и азота в продуктах гидроочистки прямогонного ВГО для тестированных катализаторов

Образец	Температура, °C					
	340		350		360	
	S, ppm	N, ppm	S, ppm	N, ppm	S, ppm	N, ppm
МК-200	1532	742	1201	672	807	520
МК-300	1461	800	1061	711	775	597
МК-400	1649	825	1209	724	832	586
МК-450	1605	858	1242	806	856	653
МК-500	1707	882	1259	825	898	771

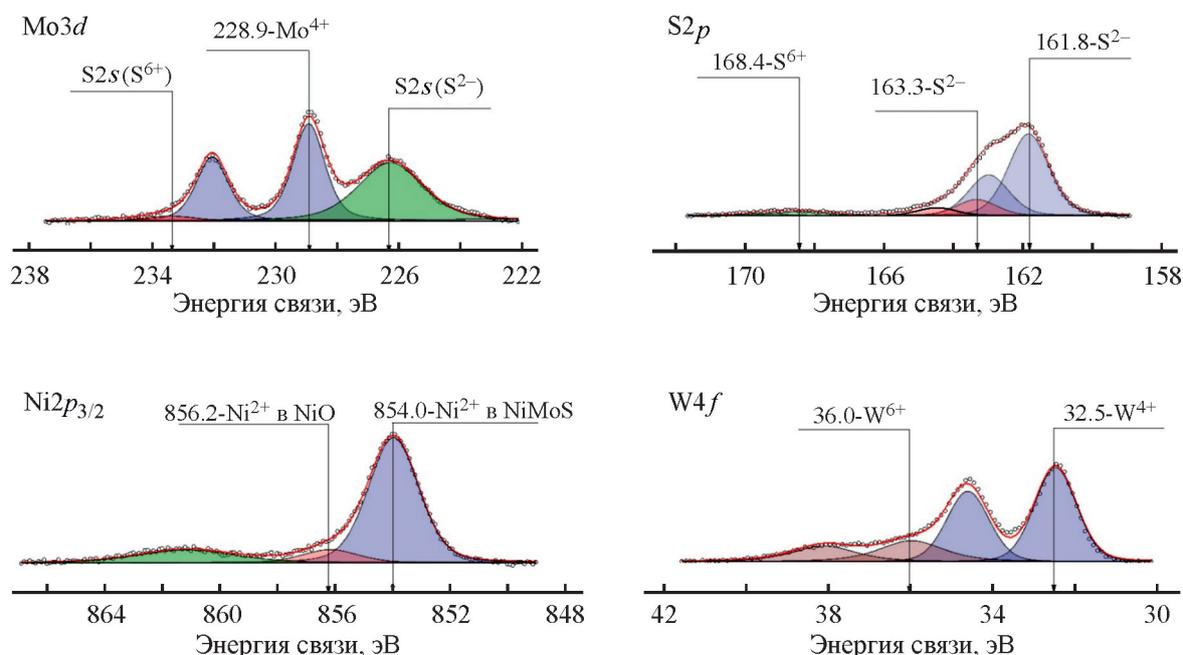
схожи. Во всех случаях спектры были нормированы на интенсивность линии  $Al2p$ .

Спектр  $Mo3d$  содержит один дублет с энергией связи ( $E_{св}$ )  $Mo3d_{5/2} \sim 228.9$  эВ, который типичен для  $Mo^{4+}$  [11, 12]. Пики, относящиеся к  $Mo^{5+}$  ( $\sim 230.7$  эВ) и  $Mo^{6+}$  ( $\sim 232.6$  эВ), отсутствуют. Установлено, что повышение  $T_{ТО}$  приводит к уменьшению количества поверхностных атомов молибдена (табл. 4). В связи с тем, что  $Mo$  находится в форме  $Mo^{4+}$ , можно сделать вывод, что повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению количества поверхностного  $Mo^{4+}$  — наиболее активной формы  $Mo$  в сульфидных катализаторах. При этом катализатор МК-300 содержит наибольшее количество  $Mo^{4+}$ .

Спектры  $W4f$  были разложены на два дублета с  $E_{св}$   $W4f_{7/2} \sim 32.5$  и  $36.0$  эВ соответственно (рис. 4). Пик с  $E_{св} \sim 32.5$  эВ связан с  $W^{4+}$  [10, 20], что обу-

словлено переходом  $WO_3$  в  $WS_2$  в процессе сульфидирования. Пик при  $\sim 36.0$  эВ характерен для вольфрама в состоянии  $W^{6+}$  [10] в оксиде вольфрама. Повышение  $T_{ТО}$  приводит к уменьшению доли активного состояния  $W^{4+}$  (табл. 4), при этом также наблюдается снижение содержания поверхностного вольфрама в катализаторе. Среди исследуемых образцов наибольшее содержание поверхностного вольфрама наблюдается в катализаторе МК-300. Это может быть вызвано капсулированием вольфрама при прокаливании катализатора.

Спектры  $Ni2p_{3/2}$  содержат пики с  $E_{св} \sim 854.0$  и  $\sim 856.2$  эВ (рис. 4). Пик при  $\sim 854.0$  эВ относится к  $Ni^{2+}$  в фазе  $NiMoS$  [21] и/или к триметаллической фазе  $NiMoWS$  [10]. Пик при  $856.2$  эВ характерен для  $Ni^{2+}$  в  $NiO$ , что подтверждается наличием интенсивного сателлита при  $\sim 861-862$  эВ. Из табл. 4 видно,



**Рис. 4.** Примеры  $Mo3d$ -,  $S2p$ -,  $Ni2p$ - и  $W4f$ -разложений для катализатора МК-300.

**Таблица 4.** Результаты РФЭС для сульфидированных катализаторов

Образец МК	МК-200	МК-300	МК-500
Mo, ат. %	2.3	2.6	1.7
MoS <sub>2</sub> , %	100	100	100
W, ат. %	2.5	2.9	2.4
WS <sub>2</sub> , %	74.1	71.0	70.7
W <sup>6+</sup> , %	25.9	29.0	29.3
Ni, ат. %	2.8	3.6	2.4
NiO, %	10.7	11.5	29.1
NiMoS, %	89.3	88.5	70.9
S <sup>2-</sup> , %	77.0	78.1	86.8
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , %	17.2	15.6	11.8
S <sup>6+</sup> , %	5.8	6.3	1.4

что содержание Ni в сульфидной активной фазе уменьшается с повышением  $T_{то}$ , а доля оксидного состояния Ni становится выше.

Согласно спектрам S2р исследуемых образцов сера находится в двух состояниях: S<sup>6+</sup>, характерное для сульфатов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [22]; S<sup>2-</sup> и S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, характерные для сульфидов соответственно [22–24]. Отношение S<sup>2-</sup> к S<sub>2</sub><sup>2-</sup> увеличивается с ростом  $T_{то}$  гранул, а также с уменьшением содержания сульфатной серы.

Таким образом, установлено, что катализатор МК-300 имеет наибольшие содержания Ni, Mo и W в наиболее активной сульфидной форме. Повышение температуры прокаливания приводит к образованию большего количества оксидных форм активных металлов, возможно, из-за разложения лимонной кислоты и последующего ее удаления из состава катализаторов, а также вследствие формирования кристаллических структур активных металлов, что затрудняет их сульфидирование.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей статье исследована зависимость физико-химических характеристик гранулированных массивных Ni–Mo–W катализаторов от температуры термообработки. Показано, что массивные Ni–Mo–W катализаторы, прокаленные при температуре <400°C, имеют рентгеноаморфную структуру. Увеличение температуры прокаливания приводит к фазовому переходу связующего псевдобемитной структуры в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T$  до 400°C) и формированию фазы  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> ( $T$  до 500°C). Образцы массивных катализаторов, прокаленные при <300°C, содержат продукты разложения лимонной кислоты, при этом присутствие карбоксильных групп

фиксируется до 500°C. Исследование сульфидных катализаторов после реакции показали, что катализатор, прокаленный при 300°C, содержит наибольшее количество активных металлов (Ni, W и Mo) в наиболее активных сульфидных формах. При этом данный катализатор обладал наибольшей активностью в гидрообессеривании ВГО.

Учитывая использование методов для приготовления гранулированных массивных Ni–Mo–W катализаторов в данной работе, которые могут быть успешно реализованы на промышленных установках, полученные результаты будут полезны для создания отечественных массивных катализаторов, обладающих высокой активностью в сероочистке тяжелых нефтяных фракций.

### 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: 0000-0002-5005-0781  
SPIN-код: 7705-1847, E-mail: mpp@catalysis.ru
- Ватутина Юлия Витальевна*, к.х.н., н.с.  
ORCID: 0000-0001-8898-9762  
SPIN-код: 4868-9430, E-mail: y.vatutina@catalysis.ru
- Надеина Ксения Александровна*, к.х.н., ст.н.с.  
ORCID: E-mail: 0000-0003-2671-5146  
SPIN-код: 2122-5946, E-mail: lakmallow@catalysis.ru
- Будуква Сергей Викторович*, к.х.н., н.с.  
ORCID: 0000-0001-7450-3960  
SPIN-код: 5644-0260, E-mail: zsm@catalysis.ru
- Данилова Ирина Геннадьевна*, к.х.н., ст.н.с.  
ORCID: 0000-0003-1476-9825  
SPIN-код: 7135-1459, E-mail: danig@catalysis.ru
- Пахарукова Вера Павловна*, к.х.н., ст.н.с.  
ORCID: 0000-0001-8808-0161  
SPIN-код: 4182-2542, E-mail: verapakharukova@yandex.ru
- Панафидин Максим Андреевич*, к.х.н., н.с.  
ORCID: 0000-0001-6897-7692  
SPIN-код: 9736-2244, E-mail: mpanafidin@catalysis.ru
- Климов Олег Владимирович*, к.х.н. вед.н.с.  
ORCID: 0000-0002-8089-2357  
SPIN-код: 3483-2900, E-mail: klm@catalysis.ru

Носков Александр Степанович, чл.-корр. РАН,  
 зав. ОТКП  
 ORCID: 0000-0002-7038-2070  
 SPIN-код: 9504-5672, E-mail: noskov@catalysis.ru

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
2. Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // *Catal. Today*. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
3. Díaz de León J. N., Ramesh Kumar C., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: a short review // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 87. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>
4. Eijsbouts S., Mayo S., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // *Appl. Catal. A-general*. 2007. V. 322. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.008>
5. Yu H., Zhang J., Nan J., Geng S., Zhang Y., Shi Y., Qu X., Liu H. Synthesis and hydrodesulfurization performance of bulk ni-mo-w catalyst with high surface area // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 634–638. P. 604–607. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.604>
6. Albersberger S., Hein J., Schreiber M. W., Guerra S., Han J., Gutiérrez O. Y. Lercher J. A. Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization on unsupported Ni–Mo–W sulfides // *Catal. Today*. 2017. V. 297. P. 344–355. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.083>
7. Soled S. L., Miseo S., Eijsbouts S., Plantenga F. L. Bulk bimetallic catalysts, method of making bulk bimetallic catalysts and hydroprocessing using bulk bimetallic catalysts // Patent USA N 7648941. US, 2010. P. 18.
8. Licea Y. E., Grau-Crespo R., Palacio L. A., Faro A. C. Unsupported trimetallic Ni(Co)–Mo–W sulphide catalysts prepared from mixed oxides: characterisation and catalytic tests for simultaneous tetralin HDA and dibenzothiophene HDS reactions // *Catal. Today*. 2017. V. 292. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.031>
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. 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. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020089>
11. Liu H., Yin C., Liu B., Li X., Li Y., Chai Y., Liu C. Effect of calcination temperature of unsupported nimo catalysts on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. N 4. P. 2429–2436. <https://doi.org/10.1021/ef500097u>
12. Chowdari R. K., Díaz de León J. N., Fuentes-Moyado S. Effect of sulfidation conditions on the unsupported flower-like bimetallic oxide microspheres for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Catal. Today*. 2022. V. 394–396. P. 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.034>
13. Ouyang X., Kuperman A. Multi-metallic bulk hydroprocessing catalysts // Patent USA. WO. N 2022269376. 2021. P. 39.
14. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. N 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
15. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information // *Carbon*. 2005. V. 43. N 8. P. 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
16. Tichit D., El Alami D., Figueras F. Influence of the preparation and of the activation treatments on the catalytic activity of mechanical mixtures of sulfated zirconia and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Catal.* 1996. V. 163. N 1. P. 18–27. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0301>
17. Ozkan U., Schrader G. L. NiMoO<sub>4</sub> selective oxidation catalysts containing excess MoO<sub>3</sub> for the conversion of C<sub>4</sub> hydrocarbons to maleic anhydride: I. Preparation and characterization // *J. Catal.* 1985. V. 95. N 1. P. 120–136. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90013-2)
18. Ross-Medgaarden E. I., Wachs I. E. Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV–vis diffuse reflectance spectroscopy and raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. N 41. P. 15089–15099. <https://doi.org/10.1021/jp074219c>
19. Mohamed M. M., Ahmed S. A., Khairou K. S. Unprecedented high photocatalytic activity of nanocrystalline WO<sub>3</sub>/NiWO<sub>4</sub> hetero-junction towards dye degradation: Effect of template and synthesis conditions // *Appl. Catal. B Environ.* 2014. V. 150–151. P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.001>
20. Korobeishchikov N. G., Nikolaev I. V., Atuchin V. V., Prosvirin I. P., Kapishnikov A. V., Tolstogousov 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>

21. Lorenz M., Schulze M. XPS analysis of electrochemically oxidized nickel surfaces // *J. Anal. Chem.* 1999. V. 365. P. 154–157.  
<https://doi.org/10.1007/s002160051463>
22. Kazakova M. A., Kuznetsov V. L., Bokova-Sirosh S. N., Krasnikov D. V., Golubtsov G. V., Romanenko A. I., Prosvirin I. P., Ishchenko A. V., Orekhov A. S., Chuvilin A. L., Obratsova E. D. Fe–Mo- and Co–Mo-catalysts with varying composition for multi-walled carbon nanotube growth // *Phys. Status Solidi.* 2018. V. 255. N 1. ID 1700260.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201700260>
23. Klimov O. V., Nadeina K. A., Vatutina Yu. V., Stolyarova E. A., Danilova I. G., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Noskov A. S. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity // *Catal. Today.* Elsevier. 2018. V. 307. P. 73–83.  
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2017.02.032>
24. Bremmer G. M., van Haandel L., Hensen E., Frenken J., Kooyman P. The effect of oxidation and resulfidation on (Ni/Co)MoS<sub>2</sub> hydrodesulfurisation catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* 2019. V. 243. P. 145–150.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.014>