

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150416

Изучение влияния катионного и анионного модифицирования на активность CuZnAlO-катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе

С. А. ЯШНИК¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, YAMING JIN³, O. R. KOSEOGLU³¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: zri@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

³Saudi Aramco Research and Development Center, Bldg. 9172, Dhahran 31311 (Saudi Arabia)

Аннотация

С целью поиска активных катализаторов для получения дизельного топлива с низким содержанием серы изучена активность образцов, полученных путем модифицирования CuZnAlO-катализатора различными анионными и катионными добавками в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена, растворенного в толуоле. Показано, что совместное модифицирование анионными добавками VO_2^- и MoO_4^{2-} способствует увеличению эффективности окислительного обессеривания дибензотиофена за счет его окисления кислородом воздуха в паровой фазе.

Ключевые слова: дибензотиофен, десульфуризация, окислительное обессеривание, CuZnAlO-катализаторы, модифицирование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всех развитых странах регламентируемое содержание серы в дизельном топливе ограничивается 10 м. д. Изменения нормативов по содержанию серы в моторном топливе требуют совершенствования существующих методов очистки и разработки новых технологий. В настоящее время на большинстве нефтеперерабатывающих заводов для удаления серы из углеводородного топлива используют процесс гидрообессеривания [1]. Однако данный метод позволяет удалять термостабильные соединения серы, такие как дибензотиофен (ДБТ) и его метил-

замещенные производные, только при повышенных температурах и давлении водорода. Большой интерес в настоящее время представляют методы окислительного обессеривания дизельных топлив в присутствии катализаторов [2]. В качестве окислителей в данном процессе применяют H_2O_2 , O_2 , O_3 , но практическое применение нашел пока только пероксид водорода [3–5]. Главными недостатками данного метода является высокая стоимость окислителя, а также образование сульфонов и сульфоксидов в процессе реакции. В этой связи необходимо вводить дополнительную стадию экстракции или адсорбции серосодержащих продуктов окисления, что

влечет увеличение затрат на получение низкосернистого топлива. Вместо дорогостоящего пероксида водорода в качестве окислителя может быть использован кислород атмосферного воздуха. Результаты единичных исследований [6–8] свидетельствуют о перспективности метода окислительного обессеривания кислородом атмосферного воздуха. К основным преимуществам этого метода относится использование дешевого окислителя и окисление серосодержащих соединений дизельного топлива непосредственно до SO_2 . Для практического применения требуется поиск эффективных катализаторов и оптимальных условий процесса, обеспечивающих селективное окисление серосодержащих молекул и высокий выход дизельной фракции с требуемыми характеристиками [2]. В предыдущей работе [9] мы разработали CuZnAlO -катализатор, позволяющий окислять ДБТ, растворенный в толуоле (модельное дизельное топливо), но его максимальная каталитическая активность не превышала 45 %. Кроме того, катализатор быстро дезактивировался продуктами поликонденсации.

Цель данной работы – изучение влияния модифицирующих катионных (Mg^{2+} , Ca^{2+}) и анионных (PO_4^{3-} , VO_2^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) добавок на повышение активности CuZnAlO -катализатора в реакции окислительного обессеривания ДБТ в парогазовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Катализатор $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ синтезирован осаждением согласно [10]. После прокаливания катализатор содержал 50 мас. % CuO , 15 мас. % ZnO , 30 мас. % Al_2O_3 , остальное – вода и CO_3^{2-} . Далее его модифицировали добавками Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , VO_2^- , WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , которые вводили методом пропитки растворов водорастворимых реактивов по влагоемкости с целью повышения сорбционной способности и регулирования его кислотности. Температуры сушки и прокаливания модифицированных катализаторов составляли 110 и 500 °С соответственно.

Исследование физико-химических характеристик катализаторов

Химический состав свежих катализаторов исследовали методом атомно-адсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью OPTIMA 4300DV спектрометра (Perkin Elmer) после растворения образцов в растворе серной кислоты (45 мас. %).

Содержания углерода, водорода и серы (CHS) в отработанных катализаторах определяли с помощью анализатора Vario MicroCube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) путем сжигания пробы в атмосфере кислорода, разделения продуктов температурно-программируемой десорбцией и последующего детектирования с помощью детектора по теплопроводности.

Текстурные характеристики катализаторов: удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, объем пор V_{Σ} и диаметр пор d – изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения изотерм адсорбции – десорбции N_2 проводили на автоматической волюметрической установке ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгеновской дифракции. Порошковые дифрактограммы записывали с помощью дифрактометра HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) в диапазоне углов $2\theta = 10-70^\circ$ с использованием монохроматического CoK_α -излучения. Идентификация фаз проводилась с использованием кристаллографической базы данных X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD.

Эксперименты по температурно-программируемому восстановлению водородом (ТПВ-H_2) проводили в проточной установке, оснащенной детектором по теплопроводности. Образец массой 50 мг с фракционным составом 0.25–0.50 мм предварительно выдерживали в потоке кислорода (30 $\text{см}^3/\text{мин}$) при 500 °С в течение 30 мин для удаления адсорбированной воды и карбонатов. Далее его охлаждали до комнатной температуры и продували аргоном для удаления кислорода из пор катализатора. В качестве восстанавливающего агента использовали смесь 90 об. % $\text{Ar} + 10$ об. % H_2 , которую подавали на слой катализатора со скоростью 30 $\text{см}^3/\text{мин}$. Диапазон температур и скорость нагрева составляли

20–800 °С и 10 °С/мин соответственно. Воду, образующуюся в процессе реакции, вымораживали в ловушке при температуре –60 °С.

Тестирование катализаторов в окислительном обессеривании ДБТ

Катализаторы тестировали в реакции окисления серосодержащей молекулы кислородом. В качестве серосодержащей молекулы использовали ДБТ, растворенный в толуоле в количестве 0.1 мас. % в расчете на серу. В экспериментах использовали проточный реактор, помещенный в печь с кипящим слоем кварцевого песка для равномерного распределения температуры в реакторе. Навеска катализатора составляла 2 г, фракционный состав 0.5–1.0 мм. Молярное соотношение O_2/S равно 120, объемная скорость потока газа (gas hour space velocity, GHSV) 3000 ч^{-1} , массовая скорость подачи топлива (liquid hour space velocity, LHSV) 6 ч^{-1} , диапазон температур 245–430 °С. Температура катализатора изме-

рялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой катализатора. Точность измерения температуры составляла 0.5 %. Поддачу модельного топлива в реактор производили снизу вверх. Смесь кислорода в гелии и толуол подавали в слой катализатора отдельно для предотвращения газофазного горения толуола вне слоя катализатора. Жидкие продукты реакции собирали в пробоприемнике путем их охлаждения в обратном холодильнике при температуре 5 °С.

Общее содержание серы в толуоле и в жидких продуктах реакции определяли с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора серы АСЭ-2 (НПП “Буревестник”, Россия), обеспечивающего определение серы в интервале 0–1000 м. д. с точностью измерения 10 %. Состав индивидуальных углеводородов и серосодержащих соединений в жидких продуктах реакции определяли на масс-спектрометре Agilent 7000 Triple Quad (Agilent, США). Анализ компонентов газовой фазы проводили с помощью хроматографа

ТАБЛИЦА 1

Фазовый состав исходных катализаторов и их текстурные характеристики

Катализаторы	Фазовый состав	Текстурные характеристики		
		$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм
CuZnAlO	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.981 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	50	0.19	15.2
$\text{Mg}^{2+}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.995 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	79	0.23	12.1
$\text{Ca}^{2+}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.995 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	69	0.26	15.1
$\text{PO}_4^{3-}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.998 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	62	0.21	13.6
$\text{VO}_2^-/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.998 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	39	0.14	14.3
$\text{WO}_4^{2-}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.896 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)			
	CuWO_{4-x} (21-307)**	53	0.29	21.5
$\text{MoO}_4^{2-}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.998 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)	82	0.33	16.1
$\text{VO}_2^- - \text{MoO}_4^{2-}/\text{CuZnAlO}$	$(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4^*$, $a = 7.896 \text{ \AA}$			
	CuO (5-661)			
	MoO_3 (35-609)**	38	0.16	18.1

* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели.

** Следы.

“Кристалл-2000М” (ЗАО “СКБ Хроматек”, Россия) с детектором по теплопроводности для анализа O_2 , CO_2 и CH_4 и пламенно-фотометрическим детектором для анализа H_2S , COS и SO_2 .

Реакционную способность серосодержащей молекулы к окислению в присутствии модифицированных $CuZnAlO$ -катализаторов анализировали по эффективности удаления серы из жидкой фазы, степени превращения серосодержащей молекулы в SO_2 , предполагая, что в реакторе протекают реакции глубокого окисления. Эффективность удаления ДБТ из жидких продуктов реакции X_S рассчитывали по формуле

$$X_S = (C_S^0 - C_S) / C_S^0 \cdot 100 \% \quad (1)$$

где C_S^0 , C_S – содержание серы в исходном сырье и в жидком топливе после реакции соответственно, об. %. Степень превращения серосодержащей молекулы до SO_2 $X_{S \rightarrow SO_2}$ рассчитывали как

$$X_{S \rightarrow SO_2} = C_{SO_2} / C_S^0 \cdot 100 \% \quad (2)$$

где C_{SO_2} – количество SO_2 , образующееся в ходе реакции, об. %.

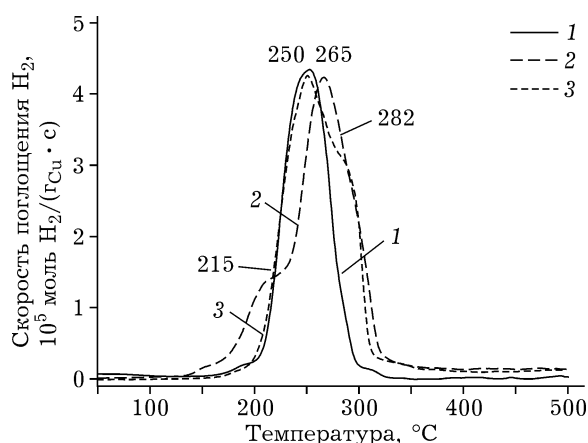


Рис. 1. Поглощение водорода (в расчете на 1 г меди) $CuZnAlO$ -катализатором в ТПВ- H_2 экспериментах: 1 – немодифицированный ($H_2/Cu = 1.05$), 2, 3 – модифицированный катионными добавками Mg^{2+} (1.24) и Ca^{2+} (1.22) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние модифицирующих добавок на окислительно-восстановительные свойства $CuZnAlO$ -катализатора

Фазовый состав и текстурные характеристики исходных немодифицированного и модифицированных $CuZnAlO$ -катализаторов представлены в табл. 1. По данным рентгенофазового анализа (РФА), катализаторы в качестве фазы содержат высокодисперсную шпинель $(Cu,Zn)Al_2O_4$ и окристаллизованный оксид CuO . Катализаторы, модифицированные анионами WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , содержат также фазу $CuWO_{4-x}$ и MoO_3 в следовых количествах.

Формирование высокодисперсного оксида MoO_3 приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор $CuZnAlO$ -катализатора. В то же время VO_2 снижает его удельную поверхность, а введение остальных анионных добавок слабо влияет на текстурные характеристики. Катионные добавки Mg^{2+} и Ca^{2+} способствуют повышению удельной поверх-

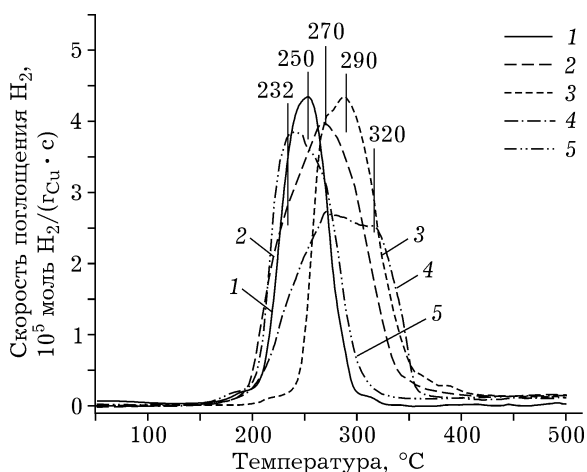


Рис. 2. Поглощение водорода (в расчете на 1 г меди) $CuZnAlO$ -катализатором в ТПВ- H_2 экспериментах: 1 – немодифицированный ($H_2/Cu = 1.05$), 2–5 – модифицированный анионными добавками PO_4^{3-} (1.5), BO_2^- (1.27), MoO_4^{2-} (1.27), WO_4^{2-} ($H_2/Cu = 1.06$) соответственно.

ности и объема пор, что, вероятно, связано со стабилизацией Al_2O_3 в γ -модификации [11].

На рис. 1, 2 приведены кривые поглощения водорода в ходе ТПВ- H_2 эксперимента с образцами немодифицированного и модифицированного анионными и катионными добавками CuZnAlO-катализатора, по которым можно судить об их окислительно-восстановительных свойствах.

Ранее [9] мы показали, что CuZnAlO-катализатор с содержанием меди 45 мас. % обладает оптимальными каталитическими характеристиками в реакции окислительного обессеривания ДБТ, растворенного в толуоле. Его восстановление характеризуется одиночным пиком поглощения водорода и завершается при температуре примерно 300 °С. Стехиометрическое соотношение $H_2/Cu = 1.05$ и близко к стехиометрическому восстановлению Cu(II) до металла ($H_2/Cu = 1$). Согласно данным [12, 13], окристаллизованный оксид меди восстанавливается в одну стадию с максимумом поглощения водорода при температуре 285 °С.

Введение модифицирующих добавок обычно оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства Cu-оксидных катализаторов, так как изменяет характер взаимодействия CuO с материалом носителя. Введение добавок модифицирующих оксидов, имеющих большее сродство к взаимодействию с носителем (Al_2O_3 , ZrO_2), чем катион Cu(II), ослабляет взаимодействие CuO с носителем (например, при модифицировании Al_2O_3 оксидом La, Mg [14]) и снижает температуру восстановления CuO. Введение модифицирующих добавок, образующих с CuO новые фазы ($CuCr_2O_4$ либо твердый раствор), может как улучшать, так и ухудшать его способность к восстановлению в водороде, что определяется окислительно-восстановительными свойствами новой фазы, как в случае CeO_2 [15, 17] и ZrO_2 [16, 17].

Некоторые изменения окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO-катализатора наблюдаются после модифицирования. Согласно данным ТПВ- H_2 , полное восстановление частиц CuO в модифицированных CuZnAlO-катализаторах происходит в температурном интервале 150–400 °С и зависит от природы модифицирующей добавки (см. рис. 1, 2). Температурный интервал полного

восстановления модифицированных CuZnAlO-катализаторов шире по сравнению с таковым для немодифицированного катализатора. Наблюдаемое для всех модифицированных катализаторов соотношение H_2/Cu также несколько выше, чем для немодифицированного катализатора, и составляет 1.15–1.25. Превышение стехиометрического значения для CuO ($H_2/Cu = 1$) может быть связано с восстановлением модифицирующего компонента, которое реализуется в том же температурном интервале.

Из данных рис. 1 видно, что в результате модифицирования CuZnAlO-катализатора добавками Ca^{2+} или Mg^{2+} формируются два типа частиц, содержащих катионы Cu(II), с различной температурой восстановления. Так, для Mg^{2+} -содержащего образца эти частицы восстанавливаются при 215 и 265 °С, а для Ca^{2+} -модифицирующего образца – при 250 и 282 °С. Учитывая данные о температурах восстановления массивных частиц CuO и $CuAl_2O_4$, можно предположить, что в Mg^{2+} - и Ca^{2+} -модифицированных катализаторах катионы меди входят в состав шпинели $(Cu,Zn)Al_2O_4$ и грубодисперсных частиц CuO, которые восстанавливаются при температурах 250–265 и 280 °С соответственно. Помимо них в Mg^{2+} -модифицированном катализаторе катионы меди присутствуют в составе высокодисперсных частиц CuO, которые хорошо взаимодействуют с носителем и восстанавливаются при более низких температурах (218 °С) [16–21].

Модифицирующие добавки кислотного характера (см. рис. 2) оказывают различное влияние на окислительно-восстановительные свойства катализатора. Добавки PO_4^{3-} и VO_2^- , которые могут взаимодействовать с OH-группами CuZnAlO-катализатора, ухудшают способность к восстановлению медьсодержащих частиц (см. рис. 2, кривые 2 и 3). Так, модифицированные PO_4^{3-} и VO_2^- CuZnAlO-катализаторы восстанавливаются в интервале температур 200–350 и 250–350 °С соответственно, что несколько шире, чем для немодифицированного катализатора. По-видимому, вследствие уменьшения числа поверхностных центров в Al_2O_3 , которые могут взаимодействовать с катионами меди (II), формируются более грубодисперсные частицы CuO.

Введение модифицирующей добавки WO_4^{2-} не приводит к изменению восстановительных

свойств CuZnAlO -катализатора (см. рис. 2, кривая 5), в то время как добавка MoO_4^{2-} ухудшает его восстановительную способность (кривая 4). В частности, максимумы восстановления смещаются с 250 до 290–320 °С. Кроме того, для WO_4^{2-} -модифицированного образца соотношение H_2/Cu близко к стехиометрическому значению для Cu(II) ($\text{H}_2/\text{Cu} = 1$), а для MoO_4^{2-} -модифицированного CuZnAlO -катализатора оно несколько выше (1.27). Анализируя данные ТПВ- H_2 , можно предположить, что пик в области 200–350 °С на кривых ТПВ- H_2 MoO_4^{2-} -модифицированного катализатора является суперпозицией поглощения водорода на восстановление катионов меди (II)

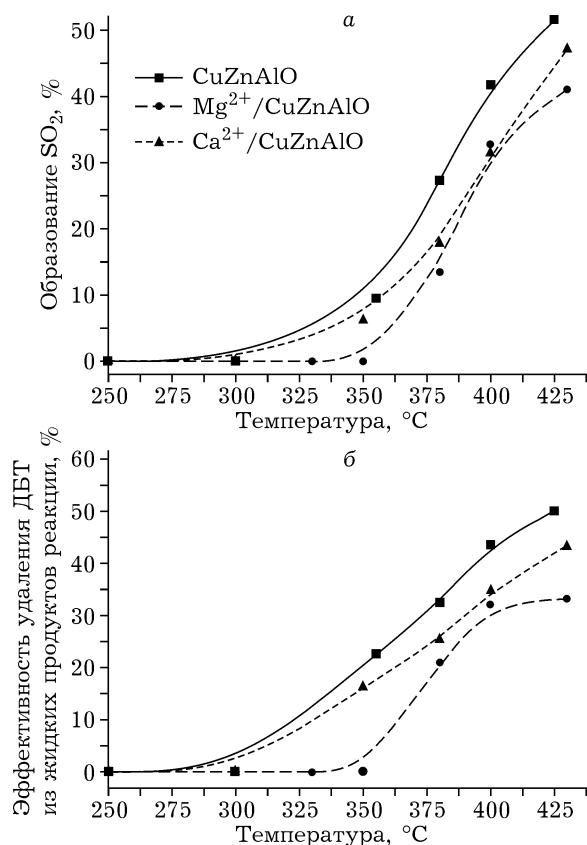


Рис. 3. Образование SO_2 (а) и эффективность удаления ДБТ из жидких продуктов реакции (б) при окислительном обессеривании ДБТ, растворенного в толуоле, в зависимости от температуры на CuZnAlO -катализаторе, немодифицированном и модифицированном катионными добавками (Mg^{2+} и Ca^{2+}).

в составе шпинели (250–275 °С) и грубодисперсного CuO (270–290 °С) до металлических частиц меди и восстановления высокодисперсных частиц MoO_3 до MoO_2 (310–320 °С).

Последнее предположение хорошо согласуется с данными ТПВ- H_2 для образца CuZnAlO -катализатора, который содержит двойную модифицирующую добавку – VO_2^- и MoO_4^{2-} . Оба компонента могут взаимодействовать с поверхностными группами оксида алюминия, что затрудняет восстановление частиц CuO и смещает максимум поглощения водорода в более высокотемпературную область – с 250 до 310–350 °С.

Таким образом, введение модифицирующих добавок влияет на окислительно-восста-

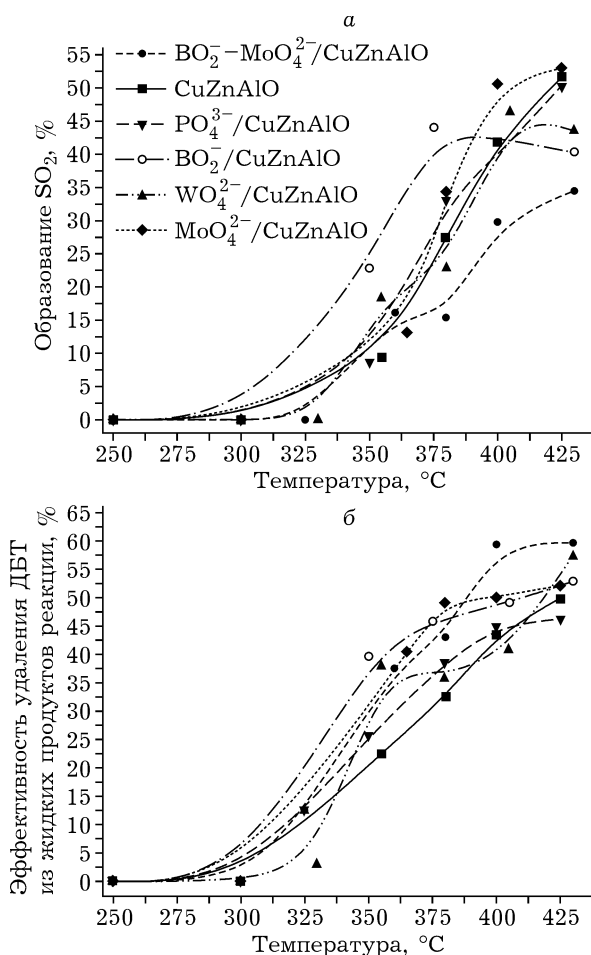


Рис. 4. Образование SO_2 (а) и эффективность удаления ДБТ из жидких продуктов реакции (б) при окислительном обессеривании ДБТ, растворенного в толуоле, в зависимости от температуры на CuZnAlO -катализаторе, немодифицированном и модифицированном анионными добавками (PO_4^{3-} , VO_2^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{VO}_2^- - \text{MoO}_4^{2-}$).

новительные свойства CuZnAlO-катализатора, особенно в случае VO_2^- и MoO_4^{2-} . Изменение окислительно-восстановительных свойств может сказаться на его каталитических свойствах в реакциях окислительного обессеривания серосодержащих молекул, протекающих в слабовосстановительных средах.

Каталитические свойства модифицированных CuZnAlO-катализаторов в окислительном обессеривании ДБТ

Основные продукты реакции окислительного обессеривания ДБТ в толуоле – CO_2 и SO_2 , присутствующие в газовой фазе. При

этом в жидкой фазе зафиксирован только непрореагировавший ДБТ, а серосодержащие соединения, такие как растворенный H_2S , сульфоны и сульфоксиды, не обнаружены. Ранее в нашей работе [22] сообщалось, что в ходе реакции окисления ДБТ, растворенного в толуоле, на поверхности немодифицированного CuZnAlO-катализатора накапливаются углерод и сера. С помощью ДТА–ТГ–МС-анализа установлено, что сера в отработанном катализаторе находится в виде поверхностных сульфидов/полисульфидов меди и цинка и сульфатов меди, цинка и алюминия. В отработанных CuZnAlO-катализаторах, модифицированных катионными и анионными

ТАБЛИЦА 2

Химический и фазовый состав катализаторов после тестирования в окислительном обессеривании ДБТ, растворенного в толуоле, и их структурные характеристики

Катализаторы	Содержание CHS, мас. %			Фазовый состав	Текстурные характеристики		
	C	H	S		$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм
CuZnAlO	5.15	0.43	1.85	(Cu, Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 7.964 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 20$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 940$ ZnO (36–1451)	47	0.14	11.6
Mg ²⁺ /CuZnAlO	11.5	0.42	2.13	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.105 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 170$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 90$	34	0.09	11.1
Ca ²⁺ /CuZnAlO	8.57	0.40	2.71	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, Cu ₂ O(34–1354), $H_{49.5} = 100$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 80$	44	0.16	14.7
PO ₄ ³⁻ /CuZnAlO	7.95	0.46	1.34	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.083 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 80$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 170$	40	0.18	18.2
VO ₂ ⁻ /CuZnAlO	6.01	0.42	1.13	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.080 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 40$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 360$	11	0.05	18.1
WO ₄ ²⁻ /CuZnAlO	7.97	0.35	1.46	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.074 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (5–567), $H_{49.5} = 135$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 20$	41	0.15	15.0
MoO ₄ ²⁻ /CuZnAlO	7.49	0.48	1.64	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.105 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 60$ Cu ⁰ (4–836), $H_{50.7} = 215$	51	0.19	14.9
VO ₂ ⁻ – MoO ₄ ²⁻ /CuZnAlO	3.90	0.42	1.96	(Cu,Zn)Al ₂ O ₄ *, $a = 8.095 \text{ \AA}$ Cu ₂ O (34–1354), $H_{49.5} = 160$	31	0.14	18.1

Примечание. H – интенсивность рефлекса при указанной величине угла 2 θ .

* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели.

ми добавками, методом CHS также обнаружены углерод и сера.

На рис. 3, 4 приведены данные по активности немодифицированного и модифицированных CuZnAlO-катализаторов, которую определяли по селективности образования SO₂ и эффективности удаления ДБТ из жидких продуктов реакции в реакции окислительного обессеривания ДБТ, растворенного в толуоле. Химический и фазовый состав немодифицированного и модифицированных CuZnAlO-катализаторов после исследования в окислительном обессеривании ДБТ охарактеризованы в табл. 2.

Вне зависимости от модифицирующей добавки CuZnAlO-катализаторы проявляют активность в реакции окисления ДБТ при температурах выше 300 °С. Введение катионов щелочно-земельных металлов (Mg²⁺ и Ca²⁺) приводит к снижению каталитической активности как в образовании SO₂, так и в удалении ДБТ из жидких продуктов реакции. CHS-анализ отработанных образцов, модифицированных Mg²⁺ или Ca²⁺, выявил высокую концентрацию углерода (11.5 и 8.57 мас. % соответственно) и серы (2.13 и 2.71 мас. % соответственно). При модифицировании CuZnAlO-катализатора добавками кислотного характера его активность в реакции окисления ДБТ зависит от вводимого компонента. Так, при модифицировании PO₄³⁻ она практически не изменяется, а при допировании VO₂⁻ при температурах 350–400 °С она возрастает по сравнению с немодифицированным катализатором: в среднем на 10–15 % в образовании SO₂ и на 10 % в удалении ДБТ из жидких продуктов реакции. По данным CHS-анализа, для PO₄³⁻- и VO₂⁻-модифицированных катализаторов содержание серы в образцах после реакции окисления ДБТ низкое и составляет 1.34 и 1.19 мас. % соответственно. Введение WO₄²⁻ существенно не влияет на эффективность извлечения серы по сравнению с немодифицированным CuZnAlO-катализатором, но CHS-анализ фиксирует высокие концентрации углерода (7.97 мас.%) и незначительное накопление серы (1.5 мас. %) в отработанном катализаторе. Введение MoO₄²⁻ повышает эффективность удаления серы из парогазовой фазы в среднем на 5–10 % при температурах 350–400 °С. При этом на поверхности

отработанного MoO₄²⁻ модифицированного катализатора образуются сера и углерод в количестве 7.49 и 1.64 мас. % соответственно, что сопоставимо с данными для WO₄²⁻. Как видно из данных рис. 4, совместное введение VO₂⁻ и MoO₄²⁻ слабо влияет на увеличение образования SO₂ в газовой фазе, в то время как удаление ДБТ из жидких продуктов реакции повышается на 15 % при температурах 400–430 °С. Этот эффект можно связать с повышением сорбционной емкости катализатора, на что указывает некоторое увеличение содержания серы в отработанном катализаторе. Результаты CHS-анализа показывают, что совместное введение добавок VO₂⁻ и MoO₄²⁻ позволяет уменьшить накопление углерода на катализаторе до 3.9 мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Введение щелочно-земельных добавок приводит к уменьшению активности катализатора в реакции окисления ДБТ. Кроме того, введение Mg²⁺ или Ca²⁺ способствует высокой сорбции углерода в ходе реакции окислительного обессеривания ДБТ, что может влиять на длительность эксплуатации катализаторов.

2. Модифицирование катализатора кислотными добавками PO₄³⁻, WO₄²⁻ незначительно изменяет его каталитическую активность. Однако при введении VO₂⁻ или MoO₄²⁻ активность катализатора возрастает на 10–15 %, как в удалении ДБТ из жидких продуктов реакции, так и в реакции образования SO₂ в газую фазу.

3. Совместное модифицирование катализатора VO₂⁻ и MoO₄²⁻ приводит к повышению активности в реакции удаления ДБТ из жидких продуктов реакции. Накопление углерода на данном катализаторе минимально. Максимальная каталитическая активность в реакции удаления ДБТ из жидких продуктов реакции составила порядка 60 %. Однако для данного катализатора снижается образование SO₂ в газую фазу по сравнению с катализаторами, модифицированными одной из этих добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Stanislaus A., Marafi A., Mohan S. R. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 153. P. 1–68.
- 2 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Kerzhentsev M. A., Parmon V. N., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R. // *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 2011. Vol. 53. P. 199–255.
- 3 Te M., Fairbridge C., Ring Z. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 219. P. 267–280.
- 4 Ramirez-Verduzco L. F., Murrieta-Guevera F., Garcia-Gutierrez J. L., Saint Martin-Castanon R., Martinez-Guerrero M., Montiel-Pacheco M., Mata-Diaz R. // *Petrol. Sci. Technol.* 2004. Vol. 22. P. 129–139.
- 5 Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S. A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M. L. H. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 73. P. 311–316.
- 6 Ito E., Rob van Veen J. A. // *Catal. Today*. 2006. Vol. 116. P. 446.
- 7 Gao L., Tang Y., Xue Q., Liu Ye, Lu Y. // *Energy and Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 624.
- 8 Lu Y., Wang Y., Gao L., Chen J., Mao J., Xue Q., Liu Y., Wu H., Gao G., He M. // *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1. P. 302.
- 9 Яшник С. А., Керженцев М. А., Сальников А. В., Исмагилов З. Р., Bourane A., Koseoglu O. R. // *Кинетика и катализ*. 2015. № 4.
- 10 US Pat. No. 5 753 102, 2013.
- 11 Корябкина Н. А., Шкрабина Р. А., Ушаков В. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 44. С. 728–735.
- 12 Rodriguez J. A., Kim J. Y., Hanson J. C., Perez M., Frenkel A. I. // *Catal. Lett.* Vol. 85. P. 247.
- 13 Tang Y., Liu Y., Zhu P., Xue Q., Chen L., Lu Y. // *AIChE J.* 2009. Vol. 55. P. 3214.
- 14 Wang Z., Wan H., Liu B., Zhao X., Li X., Zhu H., Xu X., Ji F., Sun K., Dong L., Chen Y. // *Colloid and Interface Sci.* 2008. Vol. 320. P. 520–526.
- 15 Moretti E., Lenarda M., Storaro L., Talon A., Frattini R., Polizzi S., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 72. P. 149–156.
- 16 Yu Q., Yao X., Zhang H., Gao F., Dong L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. Vol. 423–424. P. 42–51.
- 17 Yu Q., Liu L., Dong L., Li D., Liu B., Gao F., Sun K., Donga L., Chen Y. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. Vol. 96. P. 350–360.
- 18 Dow W.-P., Wang Y.-P., Huang T.-J. // *J. Catal.* 1996. Vol. 160. P. 155–170.
- 19 Dow W.-P., Wang Y.-P., Huang T.-J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. Vol. 190. P. 25–34.
- 20 Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J. L. G. // *J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 10635–10647.
- 21 Bang Y., Han S. J., Yoo J., Choi J. H., Lee J. K., Song J. H., Lee J., Song I. K. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. Vol. 148–149. P. 269–280.
- 22 Яшник С. А., Сальников А. В., Керженцев М. А., Хичова Л. М., Мальшева В. Ю., Теряева Т. Н., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КузГТУ*. 2014. Т. 5. С. 96–101.

