УДК 543.573; 544.478.42 DOI: 10.15372/KhUR2023452 EDN: LJVBHK

# Термические свойства кобальти молибденсодержащих цитратных систем

Н. А. ЖИРОВ<sup>1</sup>, С. П. ЖУРАВКОВ<sup>2</sup>, АЛ. С. АКИМОВ<sup>1</sup>, А. С. АКИМОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск (Россия) E-mail: krigsnu@gmail.com

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, Томск (Россия)

# Аннотация

Исследованы цитратные комплексы переходных металлов – кобальта и молибдена, применяемые в качестве активных компонентов при синтезе каталитических систем, нанесенных на оксид алюминия, для процессов гидроочистки тяжелых нефтяных фракций. В качестве исходных соединений использовали гексагидрат нитрата кобальта и полиоксомолибдат (молибденовая синь), последний получен методом механоактивации порошка дисульфида молибдена ( $MoS_2$ ). Проведен термогравиметрический анализ образцов при их нагреве от 25 до 750 °C со скоростью 15 °C/мин в среде воздуха. Исследование методом термогравиметрического анализа показало, что порядок введения активных компонентов существенно влияет на термическую стабильность образца. Несмотря на общую схожесть профилей, в зависимости от порядка введения активных компонентов наблюдается сдвиг температурной области разложения цитратных комплексов. Предположительно, это может быть связано с различной степенью доступности Мо и Со к образованию соединений с цитратными лигандами. Показано, что наиболее термически стабильной является система, в которой первым вводили кобальтсодержащий компонент и лимонную кислоту, а затем – спиртовой раствор молибденовой сини, затем – лимонную кислоту и кобальтсодержащий компонент.

**Ключевые слова:** Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цитратные комплексы переходных металлов, полиоксометаллатные соединения, молибденовые сини, термообработка

## введение

В настоящее время производство топливных дистиллятов, отвечающих современным стандартам (класс 5 или EBPO-5) в нашей стране обеспечивается в основном (примерно на 70 %) за счет использования импортных каталитических систем [1-4]. Отсутствие технологий получения конкурентоспособных отечественных катализаторов для процессов облагораживания и переработки углеводородного сырья создает в перспективе угрозу зависимости российской нефтеперерабатывающей отрасли от зарубежного рынка катализаторов [4]. Одно из ключевых направлений развития в данной области – разработка высокоактивных компонентов и/или прекурсоров, способных сохранять свои качества в течение длительного времени при переработке тяжелых и сверхтяжелых нефтей. Использование таких систем позволит в значительной степени повысить глубину переработки, а также вовлечь более тяжелые виды сырья.

В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых методов синтеза конкурентоспособных отечественных каталитических систем для вторичных процессов переработки нефти и нефтепродуктов (например, гидрокрекинг, гидроочистка, гидроизомеризация).

В современных катализаторах для гидропроцессов чаще всего используют следующие комбинации металлов, нанесенных на пористый носитель: Ni и W, Co и W, Ni и Mo, Co и Mo. В качестве носителя широко применяется оксид алюминия (модификация γ-Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>). Один из распространенных методов повышения активности Со(Ni)-Mo(W)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> композиции заключается в использовании новых исходных соединений металлов, являющихся активными элементами. Так, особый интерес представляет применение перспективных полиоксомолибдатных соединений - молибденовых синей - в качестве предшественников активной фазы на смену традиционному парамолибдату аммония (источник Мо). Так как молибденовые сини фактически не применялись в составе катализаторов для гидропроцессов, вопросы, касающиеся влияния стадий сушки и термообработки, остаются открытыми.

Цель настоящей работы — изучение особенностей термического разложения кобальт- и молибденсодержащих цитратных систем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза Со-Мо-содержащих систем использовали следующие реактивы: нитрат кобальта (Co(NO<sub>3</sub>), · 6H<sub>2</sub>O, квалификация "ч. д. а."), лимонная кислота ( $\bar{C}_6 H_8 O_7 \cdot H_9 O_7$ , квалификация "х. ч."), коммерческий псевдобемит (AlOOH, ООО "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов"), этиловый спирт (квалификация "х. ч."). Молибденовую синь (источник Мо) получали по оригинальной методике, описанной в [5]: коммерческий порошок дисульфида молибдена (MoS<sub>2</sub>) марки Molysulfide® подвергается механоактивации в шаровой мельнице в течение 8 ч. После стадии механоактивации к полученному MoS., добавляется этиловый спирт и в результате образуется спиртовой раствор молибденовой сини. Для приготовления носителя (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) псевдобемит прокаливали на воздухе при 550 °C в течении 4 ч. Со-Мо-содержащие системы готовили с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости носителя с варьированием порядка введения компонентов: одновременное введение активных компонентов в носитель (образец К-1); последовательное введение активных компонентов в носитель - сначала Мо-содержащее, затем Со-содержащее соединение (образец К-2) и наоборот (образец К-3). После пропитки полученные образцы были высушены при комнатной температуре под током воздуха. Приготовленные системы охарактеризованы с привлечением следующих методов исследования: комплексного термического анализа (термогравиметрия/дифференциальная термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)), ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА).

Комплексный термический анализ проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия), сочетающего одновременное измерение изменений массы (ТГ/ДТГ) и тепловых потоков (ДСК), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (Netzsch) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образца. Образец нагревался от 50 до 750 °C со скоростью 15 °C/мин в динамической атмосфере воздуха (скорость потока газа 30 мл/мин).

Для исследования методом ИК-Фурьеспектроскопии с помощью ИК-спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Fisher Scientific, США) образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым КВг. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получали в результате 64 сканирований в интервале 400– 4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного одномерным детектором Lynx-Eye и  $K_{\beta}$ -фильтром с Cu $K_{\alpha}$ -излучением. Съемку осуществляли в интервале углов 10° < 20 < 86°. Уточнение структурных параметров проводили по порошковым дифрактограммам методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Тораз 4.2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Результаты термического анализа

Процесс термического анализа образцов К-1, К-2 и К-3 (рис. 1) происходит в окислительной среде и начинается с дегидратации образцов при температуре выше 100 °C.

По ТГ-кривым видно, что общая потеря массы для образцов К-1, К-2, К-3 составила 30.78, 39.31 и 27.84 % соответственно. До 200 °С происходит удаление адсорбированной воды, наибольшее ее количество определено у образца К-2 – 16.69 %. Однако в целом относительная разность между величинами потерь массы за счет удаления воды для исследуемых образцов незначительна (для К-1 – 12.20 мас. %, К-2 – 16.69 %, а К-3 – 14.95 %).

Наибольший интерес вызывает температурная область 220-240 °C, в которой происходят основные реакции разложения кобальт- и молибденсодержащих соединений. В случае образцов К-1 и К-2 разложение происходит при температурах 215 и 220 °С соответственно, а у К-3 – при немного более высокой температуре (240 °C), что может свидетельствовать о более высокой термической стабильности нанесенных соединений. В температурном интервале 245-317 °C на ДТГ-кривой наблюдается небольшой пик, положение которого определяется порядком введения компонентов. По-видимому, это может быть связано как с наиболее прочно сорбированной водой, так и с другими эффектами, такими как образование цитратных комплексов различного состава и устойчивости [6]. Однако для более точных утверждений необходимо проведение дополнительных исследований.

Сравнивая ДТГ-кривые исследованных образцов (см. рис. 1), установлено, что для образцов К-1 и К-2 скорости изменения массы по модулю близки. Профили ДТГ-кривых этих образцов повторяют друг друга с тем лишь отличием, что в случае образца К-2 наблюдается более ярко выраженный пик в области 250 °C, а для К-1 он имеет вид перегиба. Для образца К-3 в области 100 °C наблюдается наибольшая скорость потери массы (больше по сравнению с К-2 на 24 %, а с К-1 – на 50.9 %). Потеря массы, соответствующая разложению нанесенных соединений, для образца К-2 происходит в более широком температурном диапазоне (более широкий пик на ДТГ-кривой) по сравнению с наблюдаемыми диапазонами для К-1 и К-3. У последнего образца максимум пика на ДТГ-кривой смещен в область более высокой температуры -240 °С, при этом в данном диапазоне его потери массы составили лишь 5 %.

По данным ДСК (рис. 2), для всех образцов при 100 °С определены одинаковые по значению эндотермические эффекты, связанные с потерей адсорбированной воды. В температурной области 215–300 °С наблюдается явно выраженный сильный экзо-эффект с максимумом при 260 и 280 °С для К-1 и К-3 соответственно, соответствующий разложению нанесенных Сои Мо-содержащих соединений.



Рис. 1. Термогравиметрические кривые (ТГ/ДТГ) полученных систем в среде воздуха: образцы К-1 (*a*), К-2 (б) и К-3 (*b*).

В отличие от образцов К-1 и К-2, на ДСКкривой образца К-3 присутствует пик в области 318 °C, соответствующий эндотермическому процессу, протекающему с потерей массы. Это может быть связано с окончательным удалением наиболее прочно связанной воды [7].

Таким образом, на основании данных термического анализа показано, что изменение порядка внесения металлов влияет на характер термического генезиса катализаторов, что, по-видимому, связано с изменением состава и свойств нанесенных соединений. При 220 °С происходит их разложение, повышение температуры приводит к полной декомпозиции исходных цитратных комплексов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами масс-спектрометрического анализа.



Рис. 2. ДСК-профили образцов К-1 (а), К-2 (б) и К-3 (в).

### Результаты масс-спектрометрии

На рис. 3 представлены кривые масс-спектров образцов К-1 и К-2. Состав выделяющихся продуктов газовой фазы соответствует NO<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, регистрируемых по ионному току NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> и CO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Приведенные спектры (см. рис. 3, а, г) иллюстрируют, что в области 195-250 °C выделяются азотсодержащие газы – NO и NO, (m/z = 30 и 45 соответственно), а также  $CO_{2}$  (m/z = 44). Выделение оксидов азота связано с процессами разложения нитрата кобальта. Выделение СО, в области 175-270 °С свидетельствует о постепенном распаде цитратного комплекса [8]. Масс-спектр сm/z = 44 $(CO_2^+)$  соответствует выделению  $CO_2$ , имеет относительно симметричную конфигурацию с максимумом при 240 °C, что согласуется с данными ТГ, ДТГ и ДСК, где наблюдаются большие потери массы с высоким значением скорости и большим экзо-эффектом. На рис. 3, в наблюдается пик в области 100 °С, свидетельствующий о выделении воды.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что порядок введения активных компонентов в значительной степени влияет на термические и химические свойства каталитических систем.

# Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 4 представлены ИК-спектры образца К-1 после сушки при 25 °С и прокаливания при 400 °С.

Пик поглощения в области 1629 см<sup>-1</sup> указывает на наличие деформационных колебаний молекул воды, а находящийся рядом небольшой по значению интенсивности пик при 1720 см<sup>-1</sup> – на валентные колебания карбонильных групп остатков лимонной кислоты [9]. Широкая полоса поглощения (п. п.) в диапазоне 2500-3700 см<sup>-1</sup> с максимумами 3420 и 3260 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии свободной ОН-группы [10]. Это вызвано высокой концентрацией ОН-групп на поверхности носителя, а также наличием внутрикластерной воды (например в составе  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ и аквалигандов. Строение углеродного скелета в составе цитратных комплексов подтверждается п. п. при 2900 см<sup>-1</sup>, где полосы, соответствующие валентным колебаниям C<sub>sp3</sub>-H связи перекрыты п. п. ОН-группы. Сильный пик, наблюдаемый у всех трех образцов при 1384 см<sup>-1</sup>, в паре с п. п. средней силы около 830 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии нитрогруппы нитрата кобальта [11], а пик при 1384 см<sup>-1</sup> – о деформационных колебаниях СН,-групп [12]. Широкая п. п. с максимумом в 634 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии колебательных движений связи Мо-О [13], а также о колебательных движениях связей Al-О и Al-O-Al [14].

При сравнении ИК-спектров высушенного при 25 °С и прокаленного при 400 °С образцов К-1 (см. рис. 4) видно, что интенсивность п. п. ОН-групп после прокаливания существенно снизилась, что свидетельствует об удалении части воды в процессе термообработки. Частичное присутствие воды возможно объясняется тем, что химически сорбированная вода не испарилась, поскольку для ее удаления требуется больше энергии.

Полосы поглощения, отвечающие за нитрогруппу, полностью исчезли после прокаливания образца К-1 (см. рис. 4). Отсюда можно



Рис. 3. Масс-спектры выделяющихся продуктов для образцов К-1 и К-2: NO<sup>+</sup> (*a*); NO<sup>+</sup><sub>2</sub>-CO<sup>+</sup><sub>2</sub>, m/z = 44 (б); H<sub>2</sub>O (*a*); NO<sup>+</sup><sub>2</sub>-CO<sup>+</sup><sub>2</sub>, m/z = 45 (*z*).

сделать вывод, что к 400 °C из активного компонента полностью элиминируется азот. При этом, по результатам термогравиметрической масс-спектрометрии, можно предположить об окончательном распаде цитратных комплексов.

# Результаты рентгенофазового анализа

На рентгеновских дифрактограммах образца К-1, высушенного при 25 °С (рис. 5, кривая 1) определены ряд рефлексов в интервале углов 18-70° по 20. Присутствие ряда слабоинтенсивных рефлексов при 19, 20, 23, 25, 26, 29, 30° по 20 свидетельствует о наличии фазы нитрата кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) [PDF #12-0572]. Широкое гало (достаточно окристаллизованное) в области углов 43-49° и 64-70° по 20 свидетельствует о наличии оксида алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [PDF #01-1308]. На дифрактограмме образца K-1, прокаленного при 400 °C (см. рис. 5, кривая 2) наблюдается исчезновение ряда рефлексов в интервале углов 19-30° по 20, что указывает на исчерпывающее удаление фазы нитрата кобальта. Появившиеся на дифрактограмме рефлексы при 24 и 26° по 20 относятся к фазе оксида алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В целом наблюдаемые при помощи РФА закономерности хорошо согласуют-



Рис. 4. ИК-спектры образца К-1: высушенного при 25 °C (1); прокаленного при 400 °C (2).



Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образца К-1: высушенного при 25 °C (1); прокаленного при 400 °C (2).

ся с результатами, полученными методами термического анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было выявлено, что порядок нанесения активных металлов влияет на термические свойства каталитических систем, при этом фазовый состав в большей мере подвержен влиянию температуры обработки. Наибольшей термической стабильностью обладает образец, в котором первым вводился кобальтсодержащий компонент, а наименьшей — система с обратным порядком введения (сначала молибденовая синь, затем кобальтсодержащий реагент).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Leonova K. A., Klimov O. V., Kochubey D. I., Chesalov Yu. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Noskov A. S. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent // Catal. Today. 2014. Vol. 220-222. P. 327-336.
- 2 Pimerzin Al. A., Nikulshin P. A., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A., Lyashenko A. I. Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on  $\rm Co_2Mo_{10}$ -heteropolyanion and cobalt sulphide species // Appl. Catal., B. 2015. Vol. 168–169. P. 396–407.
- 3 Моисеев А. В., Максимов Н. М., Солманов П. С., Томина Н. Н., Еремина Ю. В., Тыщенко В. А. Кинетические исследования реакций гидродеазотирования смесевого сырья установки каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. 2022. № 1 (629). С. 24–28.
- 4 Klimov O. V., Leonova K. A., Koryakina G. I., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Cherepanova S. V., Budukva S. V., Pereyma V. Yu., Dik P. P., Parakhin O. A., Noskov A. S. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology // Catal. Today. 2014. Vol. 220-222. P. 66-77.

- 5 Akimov A. S., Sviridenko N. N., Morozov M. A., Petrenko T. V., Zhuravkov S. P., Kazantsev S. O., Panin S. V. Processing of heavy residual feedstock on  $Mo/Al_2O_3$ -catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. 597. Art. 012015.
- 6 Юрпалов В. Л., Дроздов В. А., Антоничева Н. В., Непомнящий А. А., Булучевский Е. А., Лавренов А. В. Исследование отработанных NiMo/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов гидродеоксигенации растительного масла методами ЭПРспектроскопии и термического анализа // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60, № 2. С. 257–263.
- 7 Romanova I., Kirillov S., Preparation of Cu, Ni and Co oxides by a citric acid-aided route: Effect of metal ions on thermal decomposition and morphology // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. Vol. 132, No. 1. P. 503–512.
- 8 Аланкин М. С. Актуальные направления научных исследований в нефтегазовой отрасли // Инновации. Наука. Образование. 2022. № 50. С. 1869–1874.
- 9 Pasilis S. P., Pemberton J. E. Speciation and coordination chemistry of uranyl(VI)-citrate complexes in aqueous solution // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42, No. 21. P. 6793-6800.
- 10 Deng Z.-X., Li L., Li Y. Novel inorganic-organic-layered structures: Crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one-dimensional CdE (E = S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42, No. 7. P. 2331-2341.
- 11 Харламова Д. В., Мячина М. А., Гаврилова Н. Н. Повторное диспергирование частиц молибденовых синей, полученных с использованием аскорбиновой кислоты // Успехи в химии и хим. технологии. 2020. Т. 34, No. 7 (230). С. 80-82.
- 12 Lin B.-Z., Liu P.-D. Hydrothermal synthesis and characterization of an asymmetric binuclear molybdenum complex with oxalate ligand,  $NH_4(enH_2)_{0.5}[Co(en)_3][Mo_2O_7(C_2O_4)] \cdot H_2O // J.$  Mol. Struct. 2003. Vol. 654. P. 55–60.
- 13 Sensato F. R., Cass Q. B., Lopes B. R., Lourenço T. C., Zukerman-Schpector J., Tiekink E. R. T., Longo E., Andrés J. A joint computational and experimental study of a novel dioxomolybdenum(VI) complex bearing chiral N,N-dimethyllactamide ligand // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 375, No. 1. P. 41-46.
- 14 Pramanik N. R., Ghosh S., Raychaudhuri T. K., Drew M. G. B., Mandal T. K., Mandal S. S. Synthesis, chemical, electrochemical characterization of oxomolybdenum(V) complexes of 2-(3,5-dimethyl pyrazol-1-yl) benzothiazole ligand: Crystal structure of ligand and oxomolybdenum(VI) complex and density functional theory (DFT) calculation // Inorg. Chim. Acta. 2012. Vol. 383. P. 60-66.