СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИАП 12-05

Гаффоров А.Т.
Навоийский государственный горно-технологический университет
Шарипов С.Ш.
Навоийский государственный горно-технологический университет

Annotatsiya. Ushbu ishda sanoat sharoitida ishlatilgan NIAP-12-05 nikel-xromli katalizatorning kimyoviy va fazaviy tarkibi tadqiq etildi. Ekspluatatsiya jarayonidan so‘ng olingan namuna rentgen-flyuorestsent va rentgen-difraksion tahlil usullari yordamida o‘rganildi. Katalizator yuqori miqdorda nikel va xrom saqlovchi hamda ekspluatatsiya davomida to‘plangan oltingugurt bilan boyitilgan Ni–Cr–S tizimi ekanligi aniqlandi. Rentgenofazaviy tahlil natijalari katalizator tarkibida nikel sulfidli va aralash nikel-xrom-oltingugurtli fazalar hosil bo‘lganini, shuningdek, oz miqdorda metall nikel saqlanib qolganini ko‘rsatdi. Nikel va xrom oksid fazalarining aniqlanmasligi katalizatorning ekspluatatsiya jarayonida chuqur sulfidlanishini tasdiqlaydi. Olingan natijalar katalizatorning strukturaviy o‘zgarishlarini baholash hamda uni regeneratsiya qilish imkoniyatlarini asoslashga xizmat qiladi.

Kalit so‘zlar: ishlatilgan katalizator, NIAP-12-05, nikel-xromli katalizator, sulfidlanish, rentgen-flyuorestsent tahlil, rentgen-fazaviy tahlil.

Аннотация. В работе исследованы химический и фазовый составы отработанного никель-хромового катализатора НИАП-12-05. Образец, отобранный после промышленной эксплуатации, был проанализирован методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов. Установлено, что катализатор представляет собой многокомпонентную систему Ni–Cr–S с высоким содержанием никеля и хрома и значительной долей серы, накопленной в процессе эксплуатации. Рентгенофазовый анализ показал формирование никельсульфидных и смешанных никель-хром-серосодержащих фаз, а также наличие остаточного металлического никеля. Отсутствие оксидных фаз никеля и хрома свидетельствует о глубокой сульфуризации активных компонентов в восстановительно-сернистых условиях. Полученные результаты позволяют оценить структурные изменения катализатора в процессе эксплуатации и обосновать перспективы его регенерации и повторного использования.

Ключевые слова: отработанный катализатор, НИАП-12-05, никель-хромовый катализатор, сульфуризация, XRF, XRD, фазовый состав.

Abstract. This study investigates the chemical and phase composition of a spent Ni–Cr catalyst NIAP-12-05 after industrial operation. The sample was analyzed using X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) methods. The results

ISSN 3030-3907

showed that the catalyst represents a multicomponent Ni–Cr–S system with a high content of nickel and chromium and a significant amount of sulfur accumulated during operation. XRD analysis revealed the formation of nickel sulfide and mixed nickel–chromium–sulfur phases, as well as the presence of residual metallic nickel. The absence of NiO and Cr_2O_3 oxide phases indicates deep sulfidation of the active components under reducing sulfur-containing conditions. The obtained results provide insight into the structural transformations of the catalyst during operation and can be used to assess its regeneration and reuse potential.

Keywords: spent catalyst, NIAP-12-05, nickel–chromium catalyst, sulfidation, XRF, XRD, phase composition.

Введение.

Никельсодержащие катализаторы широко применяются в процессах переработки углеводородного и газового сырья, включая паровую и автотермическую конверсию, реформинг, гидрирование и очистку природных и технологических газов от сернистых соединений. Среди них особое место занимают катализаторы серии НИАП, отличающиеся высокой термической стабильностью и устойчивостью к воздействию серосодержащих компонентов [1–3].

Известно, что каталитическая активность никелевых систем в значительной степени определяется фазовым состоянием никеля, его дисперсностью и характером взаимодействия с модифицирующими компонентами, и носителем [4,5]. В ряде работ показано, что введение хрома в никелевые катализаторы способствует формированию устойчивых смешанных фаз и препятствует агломерации никелевых частиц при высоких температурах [6,7].

Особое внимание в последние годы уделяется серосодержащим никелевым катализаторам, поскольку сульфидированные формы Ni обладают повышенной устойчивостью к отравлению серой и сохраняют каталитическую активность в восстановительных и сернистых средах [8,9]. Согласно данным [10], образование фаз типа NiS_x и Ni–Cr–S приводит к изменению электронной структуры активных центров, что положительно сказывается на селективности и стабильности катализаторов.

Рентгенофазовые исследования никель-хромовых систем показывают, что реальный фазовый состав катализаторов часто отличается от номинального, особенно после эксплуатации, и включает сложные твердые растворы, сульфиды и дефектные кристаллические структуры [11,12]. В этой связи комплексное применение рентгенофлуоресцентного и

ISSN 3030-3907

рентгенодифракционного анализа является необходимым для адекватной оценки структуры и состава промышленных катализаторов [13].

Несмотря на наличие отдельных публикаций, посвящённых никель-хромовым катализаторам, данные о химическом и минералогическом составе конкретных марок катализаторов серии НИАП, в том числе НИАП-12-05, остаются фрагментарными и недостаточно систематизированными [14]. Кроме того, в литературе практически отсутствуют работы, в которых состав и фазовое состояние таких катализаторов рассматривались бы в контексте их устойчивости и потенциальных каталитических свойств [15].

В связи с этим настоящее исследование направлено на детальное изучение химического и фазового состава катализатора НИАП-12-05 с использованием современных физико-химических методов анализа и установление взаимосвязи между его структурными характеристиками и функциональными свойствами.

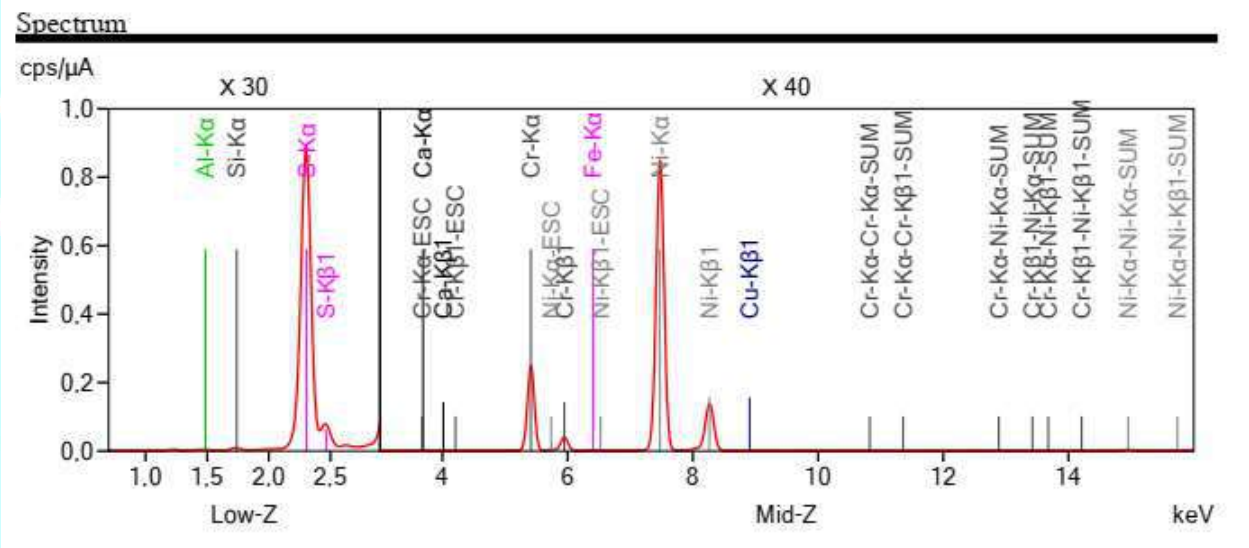
Объекты и методика исследования. Объектом исследования являлся отработанный промышленный катализатор НИАП-12-05 (НИАП-К), отобранный после завершения эксплуатационного цикла. Образец исследовали в исходном состоянии, без регенерационной или восстановительной обработки.

Химический состав катализатора определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра Rigaku NEX DE. Измерения проводились в атмосфере гелия при оптимизированных условиях для элементов низкой и средней атомной массы. Количественная обработка результатов выполнялась методом фундаментальных параметров (FP).

Минералогический и фазовый состав образца исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции с применением программного комплекса MDI JADE 6.0. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям (d) и значениям углов 2θ в диапазоне 10–60° Å.

Результаты и их обсуждения. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали (рис.1), что отработанный катализатор НИАП-12-05 характеризуется высоким содержанием никеля, хрома и серы. Основными компонентами являются Ni (60,0 масс. %), Cr (26,3 масс. %) и S (11,4 масс. %). В меньших количествах обнаружены Al, Si, Ca, Cu и Fe.

ISSN 3030-3907



Analyzed result(FP method)

No.	Component	Result	Unit	LLD	LLQ	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Mg	ND	mass%				
2	Ca	0,433	mass%	0,0404	0,121	M:Ca-Kα	0,24204
3	Fe	0,182	mass%	0,0030	0,0090	M:Fe-Kα	0,74582
4	Cu	0,560	mass%	0,0007	0,0022	M:Cu-Kα	4,57753
5	Al	0,623	mass%	0,0180	0,0541	L:Al-Kα	0,54199
6	Si	0,497	mass%	0,0060	0,0179	L:Si-Kα	1,33747
7	S	11,4	mass%	0,0013	0,0039	L:S-Kα	183,55541
8	Ni	60,0	mass%	0,0007	0,0021	M:Ni-Kα	367,30760
9	Cr	26,3	mass%	0,0023	0,0068	M:Cr-Kα	94,66310

Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр отработанного катализатора НИАП-12-05

Повышенное содержание серы является характерным признаком отработанного катализатора и свидетельствует о глубокой сульфуризации никелевых фаз в процессе эксплуатации. Наличие примесных элементов может быть связано как с технологическими добавками, так и с загрязнениями, поступающими из газовой среды или контактирующего оборудования.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие интенсивных дифракционных максимумов при $2\theta \approx 26{,}6°$; 31,3°; 32,2°; 35,6°; 37,9°; 43,9°; 49,9° и 55,4°, соответствующих межплоскостным расстояниям 3,35–1,66 Å (рис.2).

ISSN 3030-3907

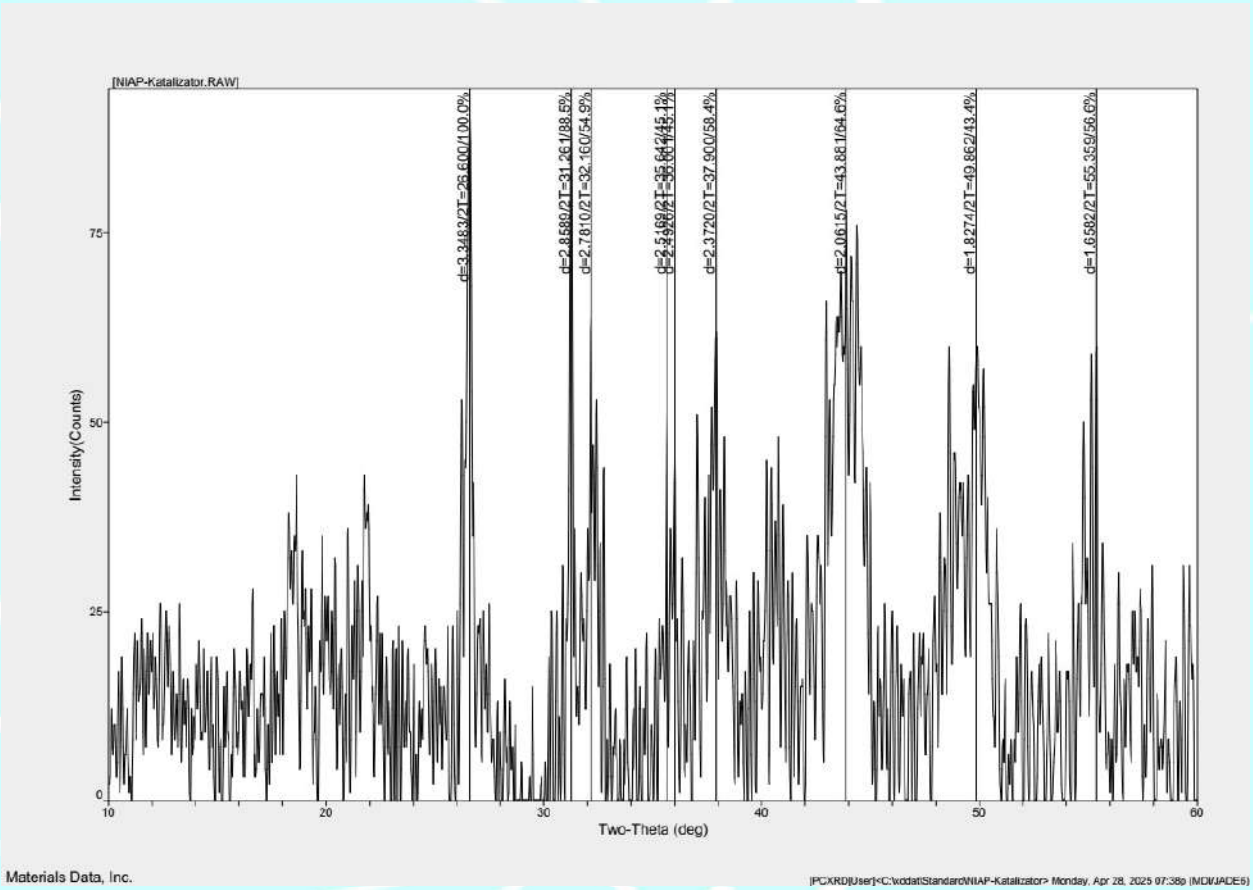


Рис.2. Рентгенодифракционная картина отработанного катализатора НИАП-12-05

Набор отражений указывает на присутствие никель- и хромсодержащих кристаллических фаз, а также сульфидных соединений. Отсутствие интенсивных рефлексов оксидов NiO и Cr_2O_3 свидетельствует о том, что в процессе эксплуатации активные компоненты перешли преимущественно в сульфидированное и восстановленное состояние.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что катализатор НИАП-12-05 характеризуется высоким содержанием никеля и хрома, а также значительной долей серы. Основные компоненты (масс. %) Ni-60,0, Cr-26,3, S-11,4, Al-0,623, Si-0,497, Cu-0,560, Ca-0,433, Fe-0,182.

Полученные данные свидетельствуют о том, что никель является доминирующим элементом, формирующим активную фазу катализатора, в то время как хром выполняет функцию структурного стабилизатора и модификатора электронной плотности никелевых центров. Высокое содержание серы указывает на присутствие сульфидных фаз, характерных для катализаторов, работающих в восстановительно-сернистых условиях.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие интенсивных дифракционных максимумов при значениях $2\theta = 26{,}6°$; 31,26°; 32,16°; 35,64°; 37,90°; 43,88°; 49,86°; 55,36°, соответствующих межплоскостным расстояниям d = 3,35–1,66 Å.

ISSN 3030-3907

Отсутствие выраженных пиков оксидных фаз никеля и хрома свидетельствует о восстановленном или сульфидированном состоянии активных компонентов.

Сочетание высокого содержания никеля (60,0 масс. %) и серы (11,4 масс. %) позволяет предположить, что активная фаза катализатора представлена никель-сульфидными структурами, обладающими высокой устойчивостью к сернистым отравителям. Такие фазы характерны для катализаторов, эксплуатируемых в процессах конверсии углеводородов и очистки газов.

Присутствие хрома в количестве 26,3 масс. % оказывает стабилизирующее воздействие на никелевую фазу, препятствуя агломерации активных центров и повышая термическую устойчивость катализатора. Кроме того, хром может участвовать в формировании Ni–Cr–S смешанных фаз, которые обладают улучшенными каталитическими и механическими характеристиками.

Наличие примесных элементов (Al, Si, Ca, Fe) указывает на присутствие матричных и связующих компонентов, обеспечивающих структурную прочность и равномерное распределение активных фаз по объему катализатора.

Совокупность данных XRF и XRD свидетельствует о том, что в ходе эксплуатации катализатора НИАП-12-05 происходят существенные структурно-фазовые преобразования. Основным процессом деградации является сульфуризация никелевых активных центров с образованием фаз типа NiS_x и смешанных Ni–Cr–S структур.

Хром, присутствующий в значительном количестве, вероятно, выполняет стабилизирующую функцию, препятствуя полной аморфизации структуры и агломерации никелевых фаз. Это подтверждается сохранением чётко выраженных дифракционных максимумов даже после длительной эксплуатации катализатора.

Накопление серы и примесных элементов, с одной стороны, свидетельствует о снижении первоначальной каталитической активности, а с другой - указывает на потенциальную возможность регенерации катализатора путём десульфуризации и восстановительной обработки.

В результате проведённых исследований установлено, что отработанный катализатор НИАП-12-05 представляет собой многокомпонентную Ni–Cr–S систему, сформировавшуюся в процессе эксплуатации. Основными структурными изменениями являются сульфуризация никеля и перераспределение хромсодержащих фаз.

ISSN 3030-3907

Несмотря на эксплуатационное воздействие, катализатор сохраняет кристаллическую структуру и фазовую организованность, что свидетельствует о его высокой термохимической устойчивости и потенциальной пригодности для регенерации или повторного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meloni E., Martino M., Palma V. A short review on Ni-based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, №3. P. 352. DOI: 10.3390/catal10030352.
2. Sun S., Wang R., Luo S. et al. Recent progress on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2025. Vol. 174. P. 113140.
3. Choi Y., Lee J., Kim D. Nickel sulfide catalysts: synthesis, properties, and catalytic activities // *Catalysts*. 2024. Vol. 14, №2. P. 285.
4. Tomina N.N., Golubev A.P., Kharitonov A.M. Sulfidation of nickel catalysts in hydrotreating processes // *Catalysis in Industry*. 2018. Vol. 10, №5. P. 335–342.
5. Golosman E.Z., Efremov V.N., Kashinskaya A.V. Nickel catalysts for purification of N_2–H_2 mixtures from carbon oxides // *Fine Chemical Technologies*. 2020. Vol. 15, №3. P. 212–219.
6. Li D., Wang S., Zhang X. Sulfur poisoning and resistance behavior of Ni catalysts: mechanisms and mitigation strategies // *Catalysis Today*. 2024. Vol. 398. P. 113–125.
7. Brady C., Pan J., Xu B. Sulfur resilient nickel-based catalysts for steam reforming // *Catalysis Science & Technology*. 2020. Vol. 10, №7. P. 2073–2085.
8. Ross J.R.H. Nickel catalysts for C_1 reactions: Recollections from a career // *Top Catal*. 2021. Vol. 64. P. 113–117.
9. Montesinos V.N., Fierro J.L.G. Sulfided nickel catalysts: behavior and applications // *Journal of Catalysis*. 2023. Vol. 412. P. 140–155.
10. Wang Y., Zhang Q., Liu Z. et al. Effect of chromium addition on Ni catalysts for hydrocarbon reforming // *Applied Catalysis A: General*. 2022. Vol. 637. P. 118602.
11. Silva B.P., Souza F.G. Structural characterization of Ni–Cr catalysts by XRD and XRF // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 288. P. 126341.
12. Zhang H., Chen G., Li H. Influence of preparation method on Ni-Cr supported catalysts // *Journal of Energy Chemistry*. 2024. Vol. 80. P. 95–107.
13. Kim J., Lee H., Park S. Phase evolution in Ni–Cr–S systems: a comparative study // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 911. P. 165318.
14. Singh A., Prasad R. Influence of sulfur on catalytic performance of Ni/Al_2O_3 catalyst // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 377. P. 56–65.

ISSN 3030-3907

15. Patel M.P., Shah P.N., Upadhyay K.M. Preparation, characterization and performance of Ni–Cr catalysts // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2023. Vol. 98, №4. P. 1082–1093.

ISSN 3030-3907