

УДК 544.478,665.658.2

НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ *IN SITU* В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ, ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2015 г. И. А. Сизова¹, С. И. Сердюков^{1,2}, А. Л. Максимов^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет;

E-mail: isizova@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2015 г.

Получены никель-вольфрамовые сульфидные наноразмерные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов (УВ) путем разложения никель-тиовольфрамовой соли-прекурсора *in situ* в углеводородном сырье. В качестве прекурсора использован никель-тиовольфраматный комплекс 1-бутил-1-метилпиперидиния [BMPip]₂Ni[WS₄]₂. Полученные *in situ* частицы были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что полученные сульфидные Ni–W-частицы представляют собой нанопластинки, объединенные в мультислойные агломераты; средняя длина Ni–W–S-частиц 6 нм, среднее число слоев многослойной упаковки – 3. Каталитическая активность полученных катализаторов была исследована в реакциях гидрирования модельных смесей моно- и бициклических ароматических углеводородов и в реакции превращения дибензотиофена в реакторе периодического действия при температуре 350°C и давлении водорода 5.0 МПа. Показана возможность гидрооблагораживания легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) на исследованных катализаторах.

Ключевые слова: сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы, нанесенные катализаторы, гидродеароматизация, гидрообессеривание, легкий газойль каталитического крекинга.

DOI: 10.7868/S0028242115040115

Процесс гидроочистки получил широкое распространение на российских нефтеперерабатывающих заводах и занимает второе место по объему производств после процесса прямой перегонки нефти [1]. Удовлетворение растущих потребностей рынка в дизельных топливах и керосинах предполагает вовлечение в переработку больших объемов продуктов вторичной переработки нефти: газойлей висбрекинга и термокрекинга, легкого газойля замедленного коксования, а также легкого газойля каталитического крекинга [2, 3]. Легкий газойль является побочным продуктом в процессе каталитического крекинга и представляет собой сырье с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов [4]. Истощение запасов легких нефтей и вовлечение в переработку все более тяжелых нефтяных фракций с повышенным содержанием серы и ароматических углеводородов стимулировало повышение интереса к изучению новых катализаторов гидрирования ароматических соединений, устойчивых к действию серы [5].

Традиционно в качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций используют сульфиды переходных металлов. В промышленности чаще всего используют промотированные кобальтом или

никелем сульфиды молибдена или вольфрама, нанесенные на γ -Al₂O₃ [5]. Считается, что данная система наиболее удачна по совокупности таких свойств, как активность, стабильность и стоимость. Ужесточение экологических и экономических требований к качеству моторных топлив привело к структурной перестройке нефтеперерабатывающих комплексов, поскольку достижение необходимых показателей оказалось невозможным при использовании традиционных схем нефтепереработки и обычных катализаторов [6].

В последние годы существенно возрос интерес к изучению наноразмерных катализаторов, что связано с возможностью повышения их эффективности и избирательности [7]. В связи с этим получил развитие новый подход к синтезу катализаторов – отказ от применения носителей и формирование наноразмерных частиц катализатора непосредственно в углеводородном сырье (*in situ*). В качестве прекурсора для получения наноразмерных сульфидных катализаторов обычно используют тиосоли [8–12]. Их разложение *in situ* в реакционной среде позволяет обеспечить высокое содержание серы в конечном сульфидном ка-

тализаторе, а также способствует получению стабильных высокодисперсных частиц [8, 13].

В данной работе предложен метод получения сульфидного Ni–W-катализатора *in situ* в углеводородном сырье, путем разложения прекурсора никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния для гидрирования ароматических углеводородов. В качестве сырья использовали как модельные системы, в том числе моноциклические ароматические и бициклические ароматические УВ (такие как нафталин, монометилнафталины и диметилнафталины), дибензотиофен (ДБТ), так и реальное сырье легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза. Тиовольфрамат аммония. Тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ был приготовлен по методике, описанной в [14]: 10 г вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 40 мл воды, добавляли 15 мл HCl и перемешивали в течение 10 мин до выпадения желтого осадка вольфрамовой кислоты H_2WO_4 . Последнюю отфильтровывали, дважды промыли водой и упаривали в печи на 1/3 массы при $T = 95^\circ\text{C}$. К H_2WO_4 добавляли 60 мл концентрированного водного раствора аммиака. Через полученный раствор пропускали сероводород в течение 30 мин при температуре 60°C , после чего образовавшийся зеленый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_x\text{S}_y$ отфильтровывали. Через полученный ярко-желтый раствор продолжали пропускать сероводород при 60°C в течение 8 ч. Полученную смесь охлаждали, оранжевый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ отфильтровывали, промывали изопропанолом и диэтиловым эфиром. Элементный анализ, %: получено: С 0, Н 2.3, N 8.4, S 38.0, W 51.3; рассчитано: С 0, Н 2.3, N 8.0, S 36.8, W 52.8.

Никель-тиовольфраматный комплекс 1-бутил-1-метилпиперидиния. Никель-тиовольфраматный комплекс 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ был приготовлен по оригинальной методике [15]. Раствор хлорида никеля, содержащий 0.238 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (объемное соотношение компонентов 1 : 1), подкисленный несколькими каплями уксусной кислоты, добавляли к раствору, содержащему 0.7 г тиовольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (объемное соотношение 1 : 3). К полученной смеси прибавляли раствор, содержащий 2.1 г $[\text{BMPip}]\text{Br}$ и 15 мл CH_3CN . Образовавшийся коричневый осадок $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ отфильтровывали, промыли водой, изопропанолом, затем сушили на воздухе. Элементный анализ, %: получено: С 24.35, Н 4.3, N 3.2, S 27.1, Ni 5.69, W 35.36; рассчитано: С 24.13, Н 4.45, N 2.81, S 25.76, Ni 5.89, W 36.93.

Методы исследования полученных прекурсоров и катализаторов. Определение содержания металлов в полученных прекурсорах осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “AAAnalyst 400”. Анализ на углерод, водород, азот и серу был выполнен на приборе CHNS-OEA1108 ElementalAnalyzer фирмы CarboErba.

Структуру и морфологию полученных *in situ* образцов катализаторов исследовали на аналитическом электронном микроскопе JEM-2100 фирмы JEOL, включающем в себя базовый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) для получения электронно-микроскопических изображений и электронограмм, систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображения в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ), энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (JED-2300). Фазовый состав полученных частиц исследовали по картинам электронной дифракции (просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100).

Исследования полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI-5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали немонахроматизированное $\text{AlK}\alpha$ излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Порошки впрессовывались в индиевую пластину. Диаметр области анализа – 1.1 мм. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 284.9 эВ. Деконволюцию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца.

Методика проведения каталитических экспериментов. Каталитические эксперименты по гидрированию проводили в стальном автоклаве в атмосфере водорода при повышенном давлении и интенсивном перемешивании реакционной смеси. В стеклянный картридж автоклава помещали прекурсор и 2 мл субстрата. Затем, автоклав наполняли водородом до давления 50 атм и выдерживали при температуре 350°C в течение 1–10 ч, мольное соотношение водород/субстрат составляло 60 моль/моль.

В экспериментах использовали модельное сырье и легкий газойль, полученный на установке каталитического крекинга (ЛГКК) (табл. 1).

Анализ продуктов. Анализ продуктов гидрирования модельных систем проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой SPB®-1 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 30 м × 0.25 мм, газ-носитель гелий, деление потока 1 : 90). Расчет хроматограмм осуществляли с применением программы “NetChromWin”.

Продукты гидрооблагораживания ЛГКК анализировали на содержание общей серы при помощи прибора EA 3100 с УФ-детектором. Содержание ароматических УВ определяли методом ВЭЖХ по ГОСТ Р ЕН 12916-06 (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье путем разложения комплекса-прекурсора $[WMPip]_2Ni(WS_4)_2$. Структура и морфология полученных *in situ* Ni–W–S-частиц исследована методом ПЭМ ВР. Пример типичного ПЭМ-снимка приведен на рис. 1а.

Фазовый состав полученных частиц исследовали по картинам электронной дифракции, пример приведен на рис. 1б. Анализ картин электронной дифракции показал, что полученные рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для (002), (100), (103) и (110) плоскостей дисульфида вольфрама. Интенсивные пики (100) и (110), представляющие *ab* плоскость кристалла WS_2 , указывают на двумерную упорядоченность полученного образца. Высокая интенсивность рефлекса, характерного (002) плоскости ($2\theta = 14^\circ$) свидетельствует о вертикальной упорядоченности кристаллитов WS_2 , что предполагает мультислойную упаковку одиночных слоев WS_2 вдоль оси *c* [16].

На полученной рентгенограмме присутствует рефлекс с низкой интенсивностью, характерный для фазы сульфида никеля (межплоскостное расстояние составляет 1.86 Å). Низкая интенсивность данного рефлекса свидетельствует о равномерном распределении никеля в активной фазе и формировании Ni–W–S-фазы [17].

На полученных ПЭМ-снимках (рис. 1а) видно типичную слоистую структуру фазы, которая представляет собой нанопластинки WS_2 , объединенные в агломераты. Межплоскостное расстояние, равное 6.57 Å, указывает на (002) плоскость кристаллита WS_2 [18].

При статистической оценке более 300 частиц активного компонента на различных ПЭМ-снимках, было получено распределение сульфидных частиц по их длине (рис. 1в) и количеству слоев в мультислойных агломератах (рис. 1г). Средняя длина активного компонента составляет 6 нм, среднее число слоев – 3.

Анализ полученных образцов методом РФЭС показал, что все катализаторы содержат пики, характерные для W, S, C, Ni, N и O. Полученные данные позволили охарактеризовать электронные состояния металлов, входящих в состав катализатора. На рис. 2а представлена деконволюция $W4f$ уровня. Вольфрам находится в трех формах: сульфидной ($W4f_{7/2}$ 32.2 эВ; $W4f_{5/2}$ 34.4 эВ), окси-

Таблица 1. Характеристики ЛГКК

№	Показатель	Значение	Метод
1	Фракционный состав, °С		
	10 мас. %	201	ГОСТ 2177
	50 мас. %	267	
	90 мас. %	341	
95 мас. %	354		
2	Плотность при 20°С, г/см ³	0.850	ГОСТ 3900
3	Содержание серы, мас. %	0.332	ГОСТ 51947
4	Содержание ароматических УВ, мас. %, в т.ч.	66.0	ГОСТ Р ЕН 12916
	моноциклические ароматические УВ	33.6	
	бициклические ароматические УВ	27.1	
	полициклические ароматические УВ	5.2	

сульфидной ($W4f_{7/2}$ 33.6 эВ; $W4f_{5/2}$ 35.4 эВ) и оксидной ($W4f_{7/2}$ 37.9 эВ; $W4f_{5/2}$ 38.0 эВ). Указанные значения энергии связи согласуются с литературными данными [19]. Массовое отношение полученных фаз приведено в табл. 2. Из полученных данных видно, что более 60% W на поверхности катализатора находится в сульфидной форме, а 40% находится в кислородном окружении.

На поверхности катализатора Ni также находится как в сульфидном, так и в кислородном окружении. Деконволюция $Ni2p$ уровня показала, что металл находится в трех состояниях: в виде сульфида NiS ($Ni2p_{3/2}$ 852.6 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 869.9 эВ), в виде Ni–W–S-фазы ($Ni2p_{3/2}$ 853.6 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 870.8 эВ) и в виде оксида NiO ($Ni2p_{3/2}$ 856.3 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 873.8 эВ). Указанные значения энергии связи согласуются с литературными данными [19]. Массовое соотношение полученных фаз для никеля приведено в табл. 2. Обнаружено, что порядка 60% никеля находится в сульфидном окружении, причем более 40% никеля – в Ni–W–S-фазе.

Деконволюция $S2p$ уровня (рис. 2б) показала, что сера находится в трех состояниях: S^{2-} (162.1 эВ), в виде оксисульфида (164.5 эВ) и в виде сульфата (169.1 эВ) [19, 20]. Массовые отношения полученных фаз приведены в табл. 2. Сера на поверхности катализатора содержится, в основном, в виде сульфида (65%). Серы в степени окисления +6 менее 5%.

Данные типичного состава поверхности образцов свидетельствуют об избытке карбидной фазы (атомная концентрация C на поверхности катализатора составляет 53%) и о недостатке Ni (его

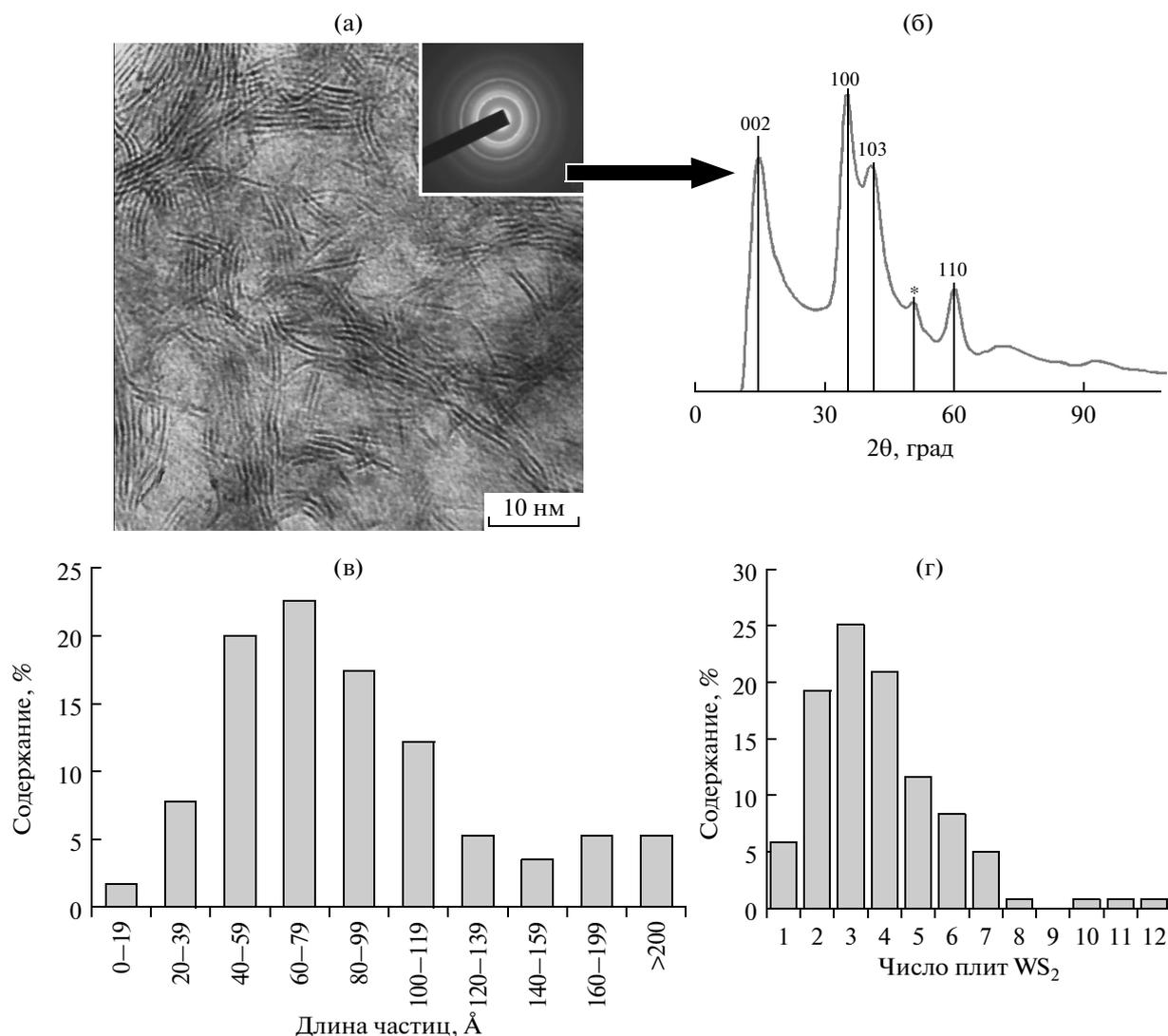


Рис. 1. Микрофотография полученного Ni–W–S-катализатора (а), электронная дифракция (б), распределение сульфидных частиц по их длине (в) и по количеству слоев в мультислойных агломератах (г).

атомная концентрация на поверхности составляет всего 5.3%, тогда как W 8.3%). Полученные данные согласуются с литературными [14]. Атомные концентрации серы и кислорода на поверхности катализатора составляют 23% и 10%, соответственно. Значение кислорода может быть немного завышено за счет окисления образца при проведении анализа.

Каталитические свойства. Свойства катализатора, полученного путем разложения прекурсора $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$, исследовали в ректоре периодического действия при температуре 350°C и давлении водорода 5.0 МПа. В качестве модельных систем исследовали 10%-ные растворы моно- и бициклических ароматических УВ в различных растворителях.

Гидрирование моноциклических ароматических УВ. В табл. 3 приведено сравнение конверсии моноциклических ароматических углеводородов. Сравнение проводили при мольном отношении моноциклического ароматического соединения к вольфраму 105.3 : 1 и времени реакции 10 ч. В качестве растворителя использовали *n*-гексадекан.

Согласно литературным данным [21], при использовании сульфидных Ni–W-катализаторов наличие электронодонорного заместителя облегчает гидрирование бензольного кольца; так, конверсия толуола в метилциклогексан выше, чем конверсия бензола в циклогексан. Удлинение цепи углеводородного заместителя приводит к снижению конверсии соответствующего алкилзамещенного гомолога бензола, так конверсия этилбензола в этилциклогексан заметно ниже конверсии толуола в метилциклогексан. Разветвление цепи углеводоро-

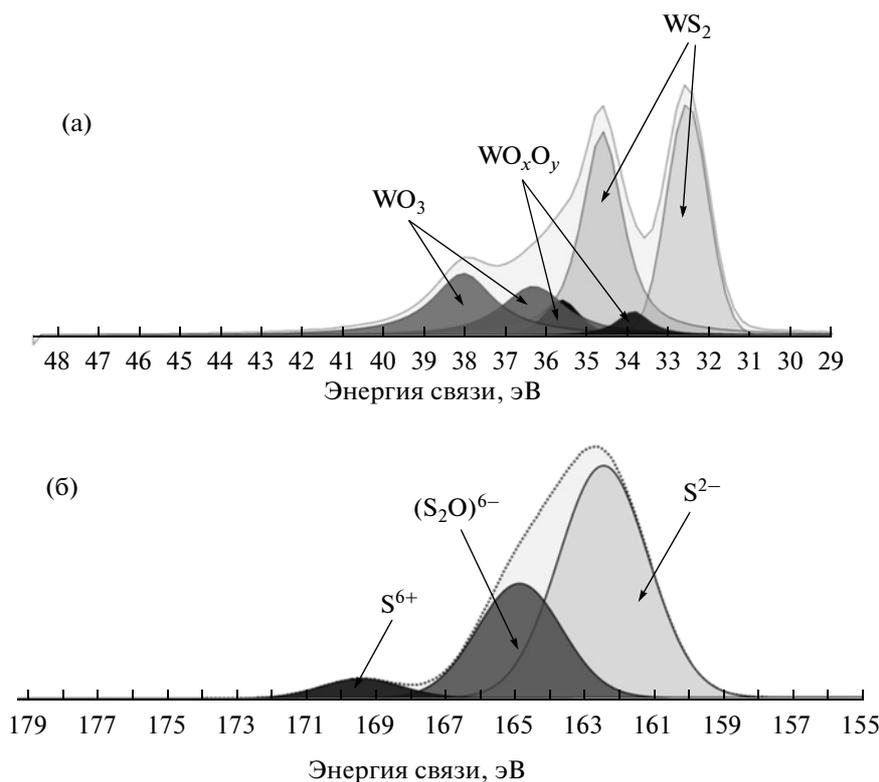


Рис. 2. Деконволюция W4f-уровня (а) и S2p уровня (б).

родного заместителя не приводит к заметному изменению конверсии, так конверсии кумола и вторбутилбензола в продукты гидрирования приблизительно равны.

При гидрировании стирола в первую очередь происходит насыщение двойной связи заместителя и основным продуктом является этилбензол. Гидрирование ароматического кольца происходит труднее, этилциклогексана в системе образуется всего 16%. При увеличении времени реакции 100% конверсия достигается для всех изученных субстратов.

Гидрирование бициклических ароматических УВ. В качестве модельного сырья использовали 10%-ный раствор нафталина в *n*-гексадекане. В табл. 4 представлена зависимость конверсии нафталина и селективности по продуктам реакции от мольного отношения нафталин : W.

Конверсия нафталина практически не изменяется при росте мольного отношения нафталина к вольфраму от 7.3 : 1 до 105.3 : 1 и составляет 98–100%. Во всех случаях основные продукты реакции – декалины (стереоизомерные *цис*- и *транс*-формы). Основной конечный продукт – *транс*-декалин, соотношение *цис*- и *транс*-декалинов практически не изменяется и составляет от 1/2.8 до 1/2.5. При увеличении мольного отношения нафталина к вольфраму селективность по декалинам не-

сколько снижается и при соотношении 105.3 : 1 селективность по тетралину составляет 12%.

Также было исследована зависимость конверсии нафталина от времени реакции. Сравнение проводили при мольном отношении нафталина к вольфраму 105.3 : 1 (рис. 3).

Конверсия нафталина увеличивается со временем и через 5 ч достигает 100%. На начальных стадиях реакции основным продуктом является тетралин. Однако после проведения реакции в течение 10 ч основным продуктом являются декалины (соотношения *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1/2.5), а тетралина в системе остается не более 12%.

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов с метильным заместителем было рассмотрено на примере гидрирования 1-метил- и 2-метилнафталина. В качестве модельного сырья использовали 10%-ный раствор 1-метилнафталина и 10%-ный раствор 2-метилнафталина в *n*-гексадекане. Сравнение конверсии 1-метилнафталина и 2-метилнафталина проводили при мольном отношении субстрат : W 105.3 : 1 и времени реакции 1–10 ч. Зависимость конверсии 1-метилнафталина и 2-метилнафталина и массового отношения продуктов реакции от времени реакции представлено на рис. 4.

Таблица 2. Данные РФЭС для W4f уровня, Ni2p уровня и S2p уровня

Элемент	Энергия связи, эВ		Массовая доля, %	Состояние
W4f	4f _{7/2}	32.2	61.7	WS ₂
	4f _{5/2}	34.4		
	4f _{7/2}	33.6	8.1	WO _x S _y
	4f _{5/2}	35.4		
	4f _{7/2}	36.1	30.2	WO ₃
	4f _{5/2}	37.9		
Ni2p	2p _{3/2}	852.5	17.8	NiS
	2p _{1/2}	869.9	41.1	NiWS
	2p _{3/2}	853.6		
	2p _{1/2}	870.8	41.1	NiO
	2p _{3/2}	856.3		
	2p _{1/2}	873.8		
S2p	2p	162.1	64.9	Сульфид S ²⁻
	2p	164.5	30.2	Оксисульфид (O ₂ S) ⁶⁻
	2p	169.1	4.9	Сульфат (SO ₄) ²⁻

Согласно литературным данным, при использовании катализаторов на основе благородных металлов, таких как Pt и Pd, скорость гидрирования 2-метилнафталина выше скорости гидрирования 1-метилнафталина [22]. При использовании сульфидного Ni–W-катализатора скорость гидрирования 1-метилнафталина несколько выше, чем 2-метилнафталина. При проведении реакции в течение 3 ч конверсия 1-метилнафталина составляет 100%, 2-метилнафталина – 90% (рис. 4а).

Скорость гидрирования незамещенного кольца в несколько раз выше скорости гидрирования кольца с алкильным заместителем [21]; так, ос-

новным продуктом реакции гидрирования 1-метилнафталина является 5-метилтетралин (при времени реакции 10 ч селективность составляет 50%), а 2-метилнафталина – 6-метилтетралин (при времени реакции 10 ч селективность составляет 59%). Это связывают с наличием стерических затруднений при адсорбции метилнафталина на поверхности катализатора замещенным ароматическим кольцом [22]. Также стоит отметить, что помимо реакции гидрирования ароматических колец, протекает процесс миграции алкильного заместителя, что подтверждается литературными данными [23]. Так, при гидрировании 1-метилнафталина, помимо образования 5- и 1-метилтетралинов, наблюдалось образование 2- и 6-метилтетралинов, а также в некоторой степени 1- и 2-метилдекалинов.

С увеличением времени проведения реакции соотношение метилтетралинов к метилдекалинам снижается как в процессе гидрирования 1-метилнафталина, так и для гидрирования 2-метилнафталина (рис. 4б).

При проведении реакции в течение 10 ч, селективность гидрирования 1-метилнафталина в метилдекалины составляет 30%. 1-Метилдекалин образуется в четырех стереоизомерных формах (*транс-анти*-, *транс-син*-, *цис-анти*- и *цис-син*-1-метилдекалины), а вследствие миграции алкильного заместителя, в небольшом количестве также образуется 4 стереоизомерные формы 2-метилдекалина (*транс-син*-, *транс-анти*-, *цис-син*- и *цис-анти*-2-метилдекалины). Среди метилдекалинов, основным продуктом является *транс-анти*-1-метилдекалин, содержание которого от общего количества метилдекалинов составляет 53%. Согласно литературным данным [22], *транс-анти*-1-метилдекалин термодинамически более устойчив среди стереоизомеров 1-метилдекалина. Соотношение *цис*- и *транс*-метилдекалинов практически не изменяется во всех рассмотренных случаях и составляет от 1/2.4 (при времени реакции 1 ч) до 1/2.9 (при времени реакции 10 ч).

Таблица 3. Конверсия моноциклических ароматических соединений

Моноциклическое ароматическое соединение	Продукт	Конверсия моноциклического ароматического соединения, %
Бензол	Циклогексан	26
Толуол	Метилциклогексан	49
Этилбензол	Этилциклогексан	27
Кумол	<i>изо</i> -Пропилциклогексан	30
<i>втор</i> -Бутилбензол	<i>втор</i> -Бутилциклогексан	30
Стирол	Этилбензол – 84% Этилциклогексан – 16%	100

Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, $t = 10$ ч, субстрат : W = 105.3 : 1 моль/моль

Таблица 4. Зависимость конверсии нафталина и селективности по продуктам реакции от мольного отношения нафталина к вольфраму

Нафталин : W, моль/моль	Селективность, %			Конверсия нафталина, %
	<i>транс</i> -декалин	<i>цис</i> -декалин	тетралин	
7.3/1	74	26	0	99
18/1	72	27	1	99
73/1	68	25	7	100
105.3/1	62	24	12	99

Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, $t = 10$ ч.

При гидрировании 2-метилнафталина в течение 10 ч селективность по метилдекалинам составляет 24%. Аналогично продуктам гидрирования 1-метилнафталина, при гидрировании 2-метилнафталина образуется 4 стереоизомерных формы 2-метилдекалина, и, вследствие миграции алкильного заместителя, также образуется 4 стереоизомерные формы 1-метилдекалина. Среди метилдекалинов основной продукт – *транс-син*-2-метилдекалин, который термодинамически более устойчив среди стереоизомеров 2-метилдекалина. Содержание *транс-син*-2-метилдекалина от общего количества метилдекалинов составляет 50%. Соотношение *цис*- и *транс*-метилдекалинов практически не изменяется во всех рассмотренных случаях и составляет от 1/2.0 (при времени реакции 1 час) до 1/2.7 (при времени реакции 10 ч).

Было показано, что катализатор активен в реакциях гидрирования диметил- и триметилзамещенных нафталинов. Гидрирование проводили при мольном отношении субстрат : W, равном 105.3 : 1, и времени реакции 10 ч. Конверсия ароматических соединений и селективность по продуктам реакции приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что конверсия всех рассмотренных диметилзамещенных нафталинов при проведении реакции в течение 10 ч достигает 95–100%.

Рассмотренные диметилнафталины можно условно разделить на две группы: диметилнафталины, при гидрировании которых образуется одна изомерная форма диметилтетралина (к ним относятся 1,8-, 2,6-, 1,5- и 2,7-диметилнафталины) и диметилнафталины, при гидрировании которых образуется более одной изомерной формы диметилтетралина (2,3-диметилнафталин).

Диметилнафталины, отнесенные к первой группе, имеют метильные заместители, расположенные на разных ароматических кольцах, при этом заместители расположены симметрично. В случае таких диметилзамещенных нафталинов оба кольца одинаковы и первоочередности в их гидрировании не наблюдается, основным продуктом является соответствующий диметилтетралин, имеющий только одну изомерную форму.

2,3-Диметилнафталин имеет два метильных заместителя на одном ароматическом кольце, при этом второе кольцо метильных заместителей не содержит. Соответственно, при гидрировании 2,3-диметилнафталина образуются три изомерные формы диметилтетралина: 6,7-, 2,3-*транс*- и 2,3-*цис*-диметилтетралины. При этом ароматическое кольцо без метильных заместителей гидрируется быстрее ароматического кольца с алкильными заместителями,

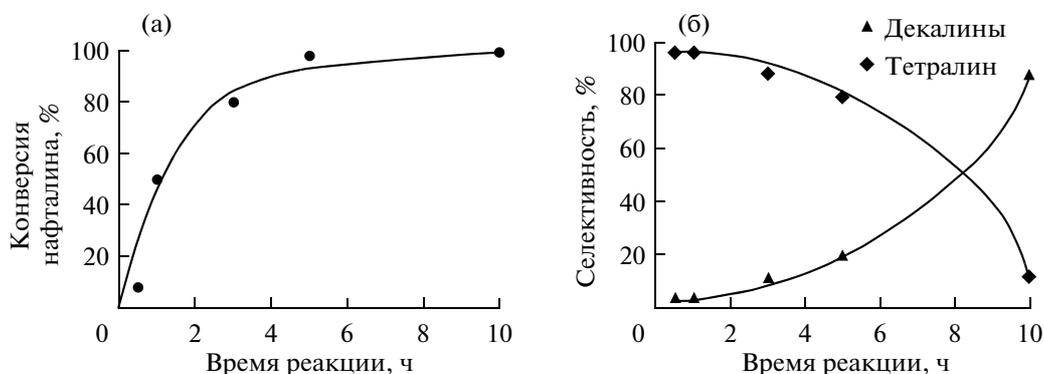


Рис. 3. Зависимость конверсии нафталина (а) и селективности по продуктам реакции (б) от времени реакции. Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, нафталин : W = 105.3 : 1 моль/моль.

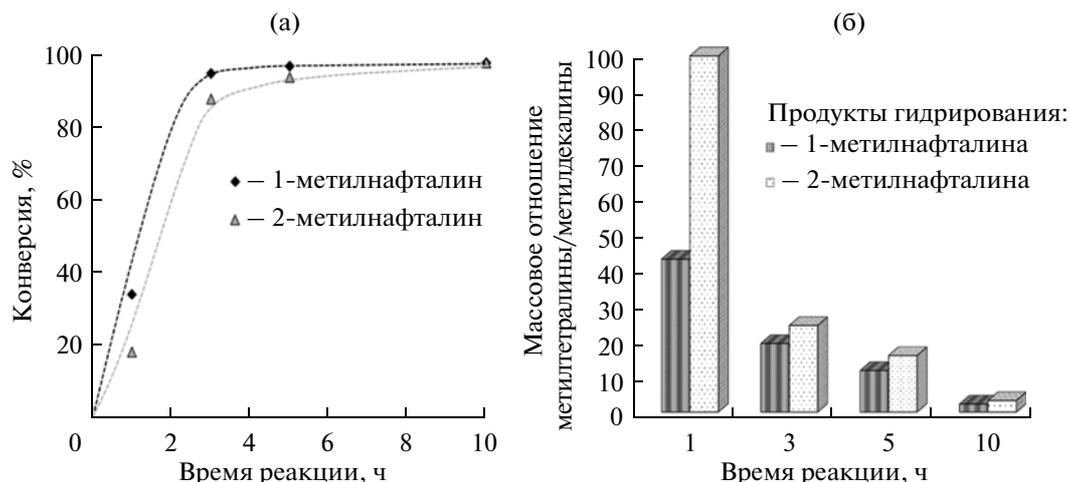


Рис. 4. Зависимость конверсии 1-метилнафталина и 2-метилнафталина (а) и массового отношения продуктов реакции (метилтетралинов к метилдекалинам) (б) от времени.

Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, субстрат : W = 105.3 : 1 моль/моль.

поэтому основной продукт гидрирования 2,3-диметилнафталина – 6,7-диметилтетралин.

Необходимо отметить, что, как и в случае гидрирования монометилнафталинов, помимо реакции гидрирования ароматических колец будет наблюдаться процесс миграции метильных заместителей, и в небольших количествах образуются различные изомерные формы диметилтетралинов и диметилдекалинов для всех рассмотренных субстратов. Кроме того, в некоторых случаях наблюдаются небольшие количества продуктов отщепления одного или двух метильных заместителей, а в случае гидрирования 1,8-диметилнафталина идентифицированы продукты разрыва кольца (табл. 5).

Для всех рассмотренных субстратов, основные продукты реакции – диметилтетралины. В случае гидрирования 1,8- и 2,3-диметилнафталинов селективность по метилдекалинам невысока (их в системе образуется не более 5%), тогда как для остальных рассмотренных диметилнафталинов селективность по метилдекалинам достигает 35–47%.

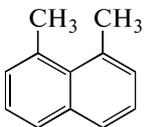
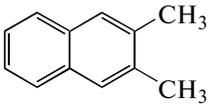
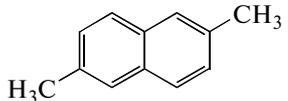
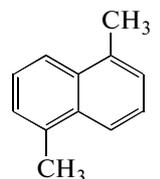
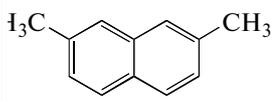
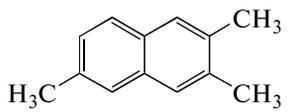
Полученный результат можно объяснить стерическими факторами. Метильные группы в 1,8-диметилнафталине и 2,3-диметилнафталине расположены ближе, чем в остальных исследованных диметилнафталинах. Вследствие чего возникают большие стерические затруднения при адсорбции этих молекул на поверхности катализатора, что приводит к низкому содержанию диметилдекалинов в продуктах реакции.

Конверсия 2,3,6-триметилнафталина достигает 97%. Основные продукты реакции – триметилтетралины. Образуются три основные изомерные формы: 2,6,7-триметилтетралин, 2,3,6-*транс*-триметилтетралин и 2,3,6-*цис*-триметилтетралин.

Ароматическое кольцо, содержащее один метильный заместитель, гидрируется быстрее ароматического кольца, содержащего два метильных заместителя, поэтому основным продуктом реакции является 2,6,7-триметилтетралин, селективность составляет 69%. Селективность по 2,3,6-*цис*- и 2,3,6-*транс*-триметилтетралинам составляет 7% и 10%, соответственно. Необходимо отметить, что происходит реакция миграции метильных заместителей – в продуктах содержатся до 4% других изомерных форм триметилтетралина. Также, происходит реакция отщепления метильных заместителей, в продуктах идентифицировано небольшое количество диметилтетралинов (не более 1%). Селективность по триметилдекалинам, при гидрировании 2,3,6-триметилнафталина, невысока, и составляет 8%, что также может быть связано с созданием стерических затруднений при адсорбции 2,6,7-триметилтетралина на поверхности катализатора диметилзамещенным ароматическим кольцом.

Реакция превращения ДБТ. На катализаторах, полученных путем разложения соли-прекурсора $[\text{BMip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$, были проведены эксперименты по превращению ДБТ. Для проведения реакции использовали 3.5%-ный раствор ДБТ в *n*-гексадекане (мольное отношение ДБТ : W составляет 26 : 1 моль/моль). При проведении реакции в течение двух часов конверсия ДБТ составляет 43%. Основными продуктами реакции являются бифенил (54%) и фенилциклогексан (33%), бициклогексила и его изомеров образуется 13%. При увеличении времени реакции до 10 часов конверсия ДБТ достигает 95%. Содержание бифенила в продуктах значительно снижается (до 8%), основными продуктами реакции являются фенилциклогексан (53%) и бициклогексил (28%), изомеров бициклогексила образуется порядка 11%. Полу-

Таблица 5. Гидрирование диметил- и триметил замещенных нафталинов

Ароматическое соединение	Структурная формула	Селективность по продуктам реакции, %			Конверсия, %
		диметил-декалины	диметил-тетралины	другие продукты	
1,8-Диметилнафталин		3	93	Тетралин – 0.5% Алкилзамещенный бензол – 1% Этилдекалин – 0.1% Тетрафтен – 2.4%	100%
2,3-Диметилнафталин		5	93	Тетралин – 1% Метилтетралины – 0.5% Фенилциклогексан – 0.5%	95%
2,6-Диметилнафталин		47	50	Циклогексилциклопентилметан – 1% Дициклогексил – 2%	99%
1,5-Диметилнафталин		35	64	Тетралин – 1%	100%
2,7-Диметилнафталин		37	63	–	98%
		Триметил-декалины	Триметил-тетралины	Другие продукты	
2,3,6-Триметилнафталин		8	91	Диметилтетралины – 1%	97%

Условия реакции: $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ МПа}$, $t = 10 \text{ ч}$, субстрат : $W = 105.3 : 1 \text{ моль/моль}$.

ченные данные свидетельствуют о протекании процесса по маршруту прямой десульфуризации ДБТ (гидрогенолиз связей С–S), с последующем гидрированием ароматических колец бифенила, что характерно для сульфидных Ni–W-катализаторов и согласуется с литературными данными [24].

Так же был проведен эксперимент совместно-го гидрирования ДБТ и нафталина. Реакцию проводили в течение 10 ч, отношение нафталина к вольфраму составляло 105.3 : 1, ДБТ к вольфраму 26 : 1. Конверсия нафталина в присутствии ДБТ не уменьшается, и составляет 98%, однако, основным продуктом гидрирования нафталина является тетралин. Селективность по декалинам значительно сни-

жается, декалинов в системе образуется не более 30%. Конверсия ДБТ сохраняется равной 94%. Глубина превращения ДБТ несколько снижается, хотя основным продуктом реакции остается фенилциклогексан (селективность составляет 48%), концентрация бициклогексила снижается до 10%, а бифенила в системе остается более 40%.

Влияние воды. Также, было исследовано влияние воды на активность катализаторов, полученных *in situ* путем разложения соли-прекурсора $[\text{BMPIP}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$. На рис. 5а приведена зависимость конверсии нафталина от массового содержания добавленной воды при отношении нафталина к вольфраму 105.3 : 1 и времени реакции 10 ч. Как видно из представленных данных, вода оказывает

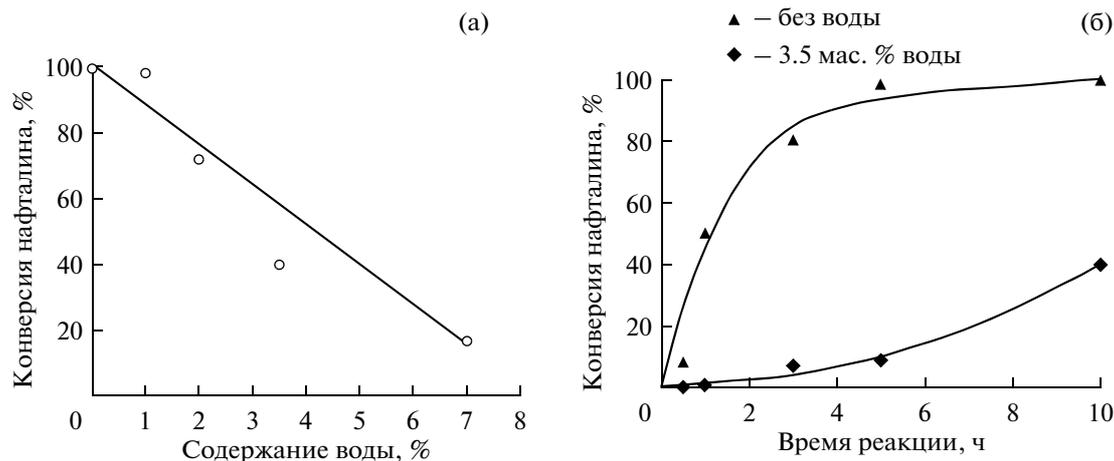


Рис. 5. Сравнение зависимости конверсии нафталина от времени реакции на катализаторах, полученных *in situ* путем разложения соли-прекурсора с 3.5% воды и без воды. Условия реакции: $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, $n(\text{нафт.})/n(\text{W}) = 105.3 : 1$

негативное влияние на активность полученных катализаторов. При содержании воды до 1 мас. % от массы углеводородного сырья конверсия нафталина снижается не значительно, однако уже при содержании воды 2 мас. % конверсия нафталина снижается до 70%. Основным продуктом реакции гидрирования нафталина в присутствии воды явля-

Таблица 6. Данные РФЭС для W4f уровня, Ni2p уровня и S2p уровня для катализатора, полученного в сырье, содержащем 3.5 мас. % воды

Элемент	Энергия связи, эВ		Мас. доля, %	Состояние
	4f _{7/2}	4f _{5/2}		
W4f	4f _{7/2}	32.6	18.5	WS ₂
	4f _{5/2}	34.1		
	4f _{7/2}	33.5	35.9	WO _x S _y
	4f _{5/2}	35.0		
	4f _{7/2}	35.6	45.6	WO ₃
	4f _{5/2}	37.8		
Ni2p	2p _{3/2}	852.6	7.1	NiS
	2p _{1/2}	869.6		
	2p _{3/2}	853.8	23.0	NiWS
	2p _{1/2}	871.0		
	2p _{3/2}	856.2	69.9	NiO
	2p _{1/2}	873.6		
S2p	2p	161.8	36.5	Сульфид S ²⁻
	2p	163.0	59.2	Окисульфид (O ₂ S) ⁶⁻
	2p	168.4	4.2	Сульфат (SO ₄) ²⁻

ется тетралин, однако при содержании 1 мас. % воды декалинов в системе образуется порядка 40%, тогда как при содержании воды 2 мас. % и более декалинов в системе образуется не более 8%. На рис. 5б представлена зависимость конверсии нафталина от времени реакции при содержании в углеводородном сырье 3.5 мас. % воды и сравнение полученных результатов с данными, полученными при использовании прекурсора в сырье без добавления воды (отношение нафталина к вольфраму 105.3 : 1). Как видно из представленной зависимости, в присутствии 3.5 мас. % воды на первых стадиях реакции гидрирование практически не происходит, и заметная активность появляется спустя 5 ч проведения реакции. Ко времени реакции 10 ч конверсия достигает всего 40%.

Для объяснения полученного результата, поверхность катализатора, полученного *in situ* путем разложения соли-прекурсора [BMPip]₂Ni(WS₄)₂ в углеводородном сырье, содержащем 3.5 мас. % воды, была исследована методом РФЭС. На поверхности катализатора идентифицированы пики, характерные для W, S, C, Ni, N и O. Была проведена деконволюция W4f уровня, Ni2p уровня и S2p уровня. Массовые соотношения полученных фаз приведены в табл. 6. При сопоставлении полученных данных с данными для катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье, не содержащем воду (табл. 2), видно, что поверхность катализатора, полученного в сырье, содержащем воду, находится в более окисленном состоянии. Так, вольфрама в сульфидном окружении на поверхности катализатора, находится не более 18%, в том время как при получении катализатора в сырье без воды, вольфрама в сульфидной форме на поверхности содержалось более 60%. Содержание никеля в сульфидном окружении на поверхности также снижается, до 70% никеля

Таблица 7. Характеристики гидрогенизаторов ЛГКК

№	Характеристика	Содержание прекурсора в сырье, мас. %		
		1	5.5	10.5
1	Содержание серы, ppm	500	320	233
2	Содержание ароматических УВ, мас. %	54	63	64
	Моноциклические ароматические УВ	37	49	57
	Бициклические ароматические УВ	16	13	7
	Полициклические ароматические УВ	1	1	0

находится в кислородном окружении. Важно отметить существенное снижение фазы Ni–W–S, с 41.1% до 23.0%, что, безусловно, сказывается на снижении промотирующего эффекта никеля.

Содержание серы в сульфатном состоянии не изменяется, и сохраняется не более 5% как для катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье, не содержащем воду, так и для катализатора, полученного в сырье, содержащем 3.5 мас. % воды. Однако содержание на поверхности серы в сульфидном состоянии снижается значительно (с 64.9% до 36.5%, соответственно). Большая часть серы на поверхности катализатора, полученного в сырье, содержащем воду, находится в окисульфидном состоянии.

Данные типичного состава поверхности катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье, содержащем воду, свидетельствуют о сохранении избытка карбидной фазы (атомная концентрация углерода на поверхности катализатора составляет 45%) и об уменьшении содержания никеля на поверхности (атомная концентрация никеля на поверхности составляет всего 2.5%, тогда как вольфрама 11.0%). Атомные концентрации серы и кислорода на поверхности катализатора составляют 18% и 21%, соответственно.

Из полученных данных по исследованию поверхности катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье, содержащем воду, можно сделать вывод о способствовании воды окислению поверхности сульфидного катализатора, препятствованию образования Ni–W–S-фазы, а также смыванию Ni с поверхности катализатора и, как следствие, снижению его каталитической активности в реакции гидрирования ароматических углеводородов.

Гидрооблагораживание ЛГКК. В работе была рассмотрена возможность использования катализатора, полученного *in situ* путем разложения прекурсора в реакциях гидрооблагораживания реального сырья с высоким содержанием серы и ароматических УВ на примере ЛГКК. В табл. 7 приведены результаты гидродеароматизации и гидрообессеривания ЛГКК в зависимости от массового содержания прекурсора в сырье.

Как видно из представленных данных, в условиях эксперимента гидрообессеривание газойля каталитического крекинга позволяет получить гидрогенизаты с содержанием общей серы 0.02–0.05%. Степень гидрообессеривания увеличивается с увеличением содержания прекурсора в сырье и при содержании 10 мас. % прекурсора достигает 93%.

Характер гидродеароматизации УВ, содержащихся в ЛГКК, имеет схожие тенденции с характером гидрирования модельных систем. Гидрирование ароматических УВ с двумя и более ароматическими кольцами приводит к образованию как нафтеновых УВ, так и моноциклических ароматических УВ. По данным ВЭЖХ-анализа содержание моноциклических ароматических УВ в гидрогенизатах выше, чем в исходном сырье и с увеличением степени гидродеароматизации би- и полициклических УВ их содержание в гидрогенизатах растет. Полученные результаты согласуются с литературными данными [25] и характерны для гидрооблагораживания ЛГКК при использовании сульфидных Ni–W-катализаторов. Содержание полициклических ароматических УВ снижается и при 10 мас. % содержании прекурсора в сырье полициклических ароматических УВ в гидрогенизате не наблюдается.

Таким образом, в работе впервые получен сульфидный Ni–W-катализатор *in situ* в углеводородном сырье, путем разложения прекурсора никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния [BMPip]₂Ni[WS₄]₂. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что частицы катализатора представляют собой наноразмерные пластинки, объединенные в мультислойные агломераты. Среднее число слоев в мультислойной упаковке составляет 3, средняя длина Ni–W–S частиц – 6 нм.

Полученный катализатор проявляет высокую активность в реакциях гидрирования моно- и бициклических УВ и в реакции превращения ДБТ, и может быть использован в реакции гидрооблагораживания сырья с высоким содержанием серы и ароматических УВ, что было показано на примере газойля каталитического крекинга. Также, показано негативное влияние воды, содержащейся

в углеводородном сырье, на активность полученного катализатора в реакции гидрирования ароматических УВ.

В работе представлены результаты, полученные при выполнении проекта № 15-08-05451а Российского фонда фундаментальных исследований и по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук (Тема 8, госуд. рег. № 01 201 352 582). В работе с использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М. 2010. 389 с.
2. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. М.: КолосС. 2008. 334 с.
3. Babich I.V., Moulijn J.A. // Fuel. 2003. V. 82. P. 607.
4. Song C., Ma X. // Appl. Catal. B: Env. 2003. V. 40. P. 207.
5. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Н.: Гео. 2007. 206 с.
6. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мусеев И.К. // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 4. С. 41.
7. Heiz U., Landman U., Nanocatalysis. 2nd Ed. Springer. 2007. P. 503.
8. Zdrzil M. // Catal. Today. 1988. V. 3. № 4. P. 269.
9. Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S. // Catal. Lett. 1998. V. 52. № 1–2. P. 55.
10. Pedraza F., Fuentes S. // Catal. Lett. 2000. V. 65. № 1–3. P. 107.
11. Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S. // Catal. Today. 1998. V. 43. № 1–2. P. 117.
12. Alonso G., Petranovskii V., Del Valle M., Cruz-Reyes J., Licea-Claverie A., Fuentes S. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 197. № 1. P. 87.
13. Wilkinson K., Merchan M.D., Vasudevan P.T. // J. Catal. 1997. V. 171. № 1. P. 325.
14. McDonald W., Friesen G. D., Rosenhein L.D. and Newton W.E. // Inorg. Chim. Acta, 1983. V. 72. P. 205.
15. Crossland C.J., Evans I.R., Evans J.S.O. // Dalton Trans. 2008. P. 1597.
16. Hur Y.G., Kim M-S., Lee D.-W., Kim S., Eom H.-J., Jeong G., No M.-H., Nho N.S., Lee K.-Y. // Fuel. 2014. V. 137. P. 237.
17. Le Zh., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 24.
18. Zhang B.S., Yi Y.J., Zhang W., Liang C.H., Su D.S. // Mater. Charact. 2011. V. 62. P. 684.
19. Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertonici F. // Catal. Today. 2010. V. 150. № 3–4. P. 207.
20. Zue D., Vrinat M., Nie H., Mauge F., Shi Y., Lacroix M., Li D. // Catal. Today. 2004. V. 93–95. P. 751.
21. Stanislaus A., Cooper B. // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1994. V. 36. № 1. P. 75.
22. Weitkamp A.W. // Adv. Catal. 1968. V. 18. P. 1.
23. Demirel B., Wiser W.H. // Fuel Processing Technology. 1997. V. 53. № 1–2. P. 157.
24. Gates B.C., Topsøe H. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 18. P. 3213.
25. Ding L., Zheng Y., Yang H. et al. // Appl. Catal. A. 2009. V. 353. P. 17.