

УДК 541.128.13.665.658.2

МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ $\text{Mo(W)S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - И $\text{Mo(W)S}_2/\text{SBA-15}$ -КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ SiMo_{12} - И SiW_{12} -ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2017 г. М. С. Никульшина¹, А. В. Можаяев¹, А. А. Шелдаисов-Мещеряков¹, П. А. Никульшин^{1,2,*}¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия²Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия

*E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2017 г.

Моно- и биметаллические Mo(W)S_2 -катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SBA-15, были приготовлены с использованием гетерополикислот (ГПК) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ структуры Кеггина. Полученные образцы анализировали методами термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитические свойства исследованы в совместной гидроочистке дибензотиофена (ДБТ) и нафталина на проточной установке. Показано, что использование мезопористого SBA-15 в качестве носителя позволяет снизить среднюю длину частиц Mo(W)S_2 с 4.9 до 3.7 нм, увеличить среднее число слоев, а также дисперсность частиц активной фазы, что приводит к росту каталитической активности в ~3 раза по сравнению с аналогами на оксиде алюминия. Использование смеси SiMo_{12} ГПК и SiW_{12} ГПК для приготовления MoW-катализаторов приводит к значительному увеличению каталитической активности, что, по-видимому, обусловлено формированием смешанных активных центров.

Ключевые слова: гидроочистка, гетерополикислота, активная фаза MoWS_2 , дибензотиофен, нафталин.**DOI:** 10.7868/S0028242117060119

Рост спроса на моторные топлива с ультранизким содержанием серы происходит на фоне снижения качества перерабатываемых нефтей, что, в свою очередь, связано с утяжелением сырья и, как следствие, увеличением доли трудноудаляемых гетероатомных и ароматических соединений, которые должны быть подвергнуты гидрооблагораживанию. Подобная тенденция представляет серьезную экономическую и производственную проблему [1, 2] и требует совершенствования катализаторов процессов гидроочистки.

Традиционно, в гидрокаталитических процессах применяются нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы на основе наноразмерных частиц MoS_2 (реже WS_2), промотированных никелем или кобальтом. Активность катализаторов зависит от ряда факторов, в том числе от природы промотора и активной фазы, состава и текстурных характеристик носителя. Совершенствование состава и строения предшественников является одним из мощных рычагов повышения каталитической активности [3]. Наряду с традиционными оксидными прекурсорами активной фазы, такими как парамolibдат и метавольфрамат аммония, в последнее время все чаще используются гетерополикислоты [4]. Наиболее стабильными, доступными и

приемлемыми для промышленного применения свойствами обладают молибденовые и вольфрамовые гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина и их производные [4–6]. Вместе с оксидными предшественниками, выбор носителя также существенно оказывает влияние на состояние частиц активной фазы и каталитические свойства [7, 8]. Ранее изучались катализаторы на основе ГПК, нанесенные на традиционные носители, такие как оксид алюминия [9–15] и SiO_2 [16]. Увеличению активности катализаторов способствовало использование мезоструктурированных носителей, обладающих высокой удельной поверхностью, механической и термической стабильностью. Так, были исследованы и показана эффективность каталитических систем, полученных с использованием $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ на основе MCM-41 [17], SBA-15 [18–20] и HMS [21]. В то же время анализ литературных источников показывает, что корректное сопоставление активности непрототированных Mo- и W-катализаторов с учетом разной склонности к сульфидированию оксидов молибдена и вольфрама и различной концентрации активных центров не проводилось, к тому же детальное состояние частиц активной фазы при синтезе катализаторов на основе мезоструктури-

рованных силикатов остается невыясненным. Параллельно с этим, большой научный интерес вызывают массивные [22–24] и нанесенные [25–27] смешанные триметаллические катализаторы состава Ni(Co)MoWS, что обусловлено их повышенной активностью в процессах гидроочистки.

В настоящей работе катализаторы Mo(W)S₂, нанесенные на Al₂O₃ и SBA-15, были синтезированы с использованием ГПК H₄SiMo₁₂O₄₀ (SiMo₁₂ГПК) и H₄SiW₁₂O₄₀ (SiW₁₂ГПК) в качестве оксидных предшественников частиц активной фазы. Кроме того, были синтезированы биметаллические MoW-образцы, на основе смеси двух ГПК, для того, чтобы исследовать влияние состава гетерополианионов на характеристики сульфидных частиц и каталитические свойства. Катализаторы в оксидной и сульфидной формах были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции N₂, ТПВ-H₂, ПЭМ ВР и РФЭС для установления взаимосвязи между характеристиками частиц активной фазы и каталитической активностью (селективностью).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

SBA-15 был синтезирован согласно описанной в литературе методике [28] с использованием триблоксополимера Pluronic P123 (M = 5800, EO20PO70EO20, Aldrich) в качестве структурообразующего агента и тетраэтилортосиликата (ТЭС) в качестве источника оксида кремния. В типичном синтезе, 4 г Pluronic P123 растворяли в воде (30 мл) и 2 М HCl (120 мл) при температуре 35°C. Затем 8,5 г ТЭС по каплям добавляли к полученному раствору при интенсивном перемешивании и выдерживали в течение 20 ч при 35°C. Полученный раствор переносили в полипропиленовую бутылку объемом 1000 мл и выдерживали в термостате при температуре 80°C в течение 48 ч без перемешивания. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили при температурах 60, 80 и 100°C в течение 5, 2 и 5 ч соответственно. Образец прокаливали при 240°C в течение 4 ч и при 540°C в течение 6 ч.

Образцы ГПК H₄SiMo₁₂O₄₀ и H₄SiW₁₂O₄₀ были синтезированы и выделены эфиратным методом по описанным в литературе методикам [29, 30]. Mo(W)/Al₂O₃- и Mo(W)/SBA-15-катализаторы были приготовлены методом однократной пропитки по влагоемкости фракций 0.25–0.5 мм промышленного носителя γ-Al₂O₃ или синтезированного SBA-15 водным раствором соответствующей ГПК с последующей сушкой при 100°C в течение ночи без прокаливания. Для приготовления биметаллических MoW образцов пропиточный раствор содержал смесь H₄SiMo₁₂O₄₀ и H₄SiW₁₂O₄₀ ГПК в мольном соотношении Mo/W = 3/9. Все катализаторы на основе Al₂O₃ и SBA-15 имели одинаковую поверхностную плотность загрузки

металлов (Mo + W), равную ~4 и 1.2 ат./нм², соответственно. Содержание металлов контролировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS Shimadzu (Япония).

Текстурные характеристики катализаторов были измерены на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ при P/P₀ = 0.05–0.3. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитаны по десорбционной кривой по модели ВЖН. Состав и текстурные характеристики приготовленных Mo(W)/Al₂O₃- и Mo(W)/SBA-15-катализаторов представлены в табл. 1.

Синтезированные катализаторы в сульфидной форме исследовали методами ТПВ-H₂ на анализаторе TPDRO 11001 с использованием детектора по теплопроводности. Для анализа сульфидных образцов, катализаторы в оксидной форме предварительно сульфидировали в токе H₂S/H₂ (10 об. % H₂S) со скоростью нагрева 5°C/мин и выдержкой при 400°C в течение 2 ч. ТПВ анализ проводили в смеси 5% об. водорода в азоте при следующих параметрах: объемная скорость потока 25 см³/мин, диапазон температур от комнатной до 1050°C, скорость нагрева 10°C/мин.

Для определения поверхностного состава и морфологических особенностей сульфидных частиц образцы катализаторов сульфидировали в реакторе *in situ* смесью диметилдисульфида (2 мас. % серы) Arkema (Франция) в декане последовательно при 240°C в течение 10 ч, а далее при 340°C в течение 8 ч. Катализаторы выгружали и транспортировали из реактора без контакта с воздухом.

Катализаторы анализировали методом ПЭМ ВР на приборе Tesla G2 20 с LaB6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средние длина частиц (\bar{L}) и число слоев Mo(W)S₂ в упаковке (\bar{N}) были определены, исходя из полученных данных, принимая в расчет порядка 400–600 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализатора. Дисперсность (D) частиц активной фазы была рассчитана, основываясь на гексагональной модели Kasztelan [31], с использованием следующего уравнения:

$$D = \frac{M_e + M_c}{M_T} = \frac{\sum_{i=1..t} 6n_i - 6}{\sum_{i=1..t} 3n_i^2 - 3n_i + 1}, \quad (1)$$

где M_e – число атомов Mo(W) на ребрах среднего кристаллита Mo(W)S₂, M_c – число атомов Mo(W) на углах среднего кристаллита Mo(W)S₂, M_T – общее число атомов Mo(W) в средней частице активной фазы.

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики приготовленных Mo(W)/Al₂O₃- и Mo(W)/SBA-15-катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %		Поверхностная плотность металлов, ат/нм ²			Текстурные характеристики		
	MoO ₃	WO ₃	Mo	W	ΣMo + W	S _{БЭТ} , м ² /г	V _р , см ³ /г	D, нм
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	–	275	0.90	7.7
Mo/Al ₂ O ₃	18.0	–	4.0	–	4.0	215	0.53	7.6
W/Al ₂ O ₃	–	26.2	–	4.0	4.0	208	0.54	7.6
MoW/Al ₂ O ₃	4.2	20.1	1.0	3.0	4.0	217	0.55	7.5
SBA-15	–	–	–	–	–	850	1.18	5.6
Mo/SBA-15	18.0	–	1.2	–	1.2	492	0.68	5.6
W/SBA-15	–	26.2	–	1.2	1.2	453	0.55	5.6
MoW/SBA-15	4.2	20.1	0.3	0.9	1.2	447	0.64	5.6

S_{БЭТ} – площадь поверхности, V_р – объем пор, D – диаметр пор.

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlK_α (hν = 1486.6 эВ). Шкала энергий связи (E_{св}) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней Au 4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu 2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний непроводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами специального источника (floodgun). Для калибровки использовалась линия C_{1s} (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии – 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий C 1s, Al 2p, S 2p, Mo 3d, W 4f. Разложение пиков Mo 3d и W 4f выполняли в соответствии с параметрами, которые были предложены ранее [32–34]. Для всех сульфидных катализаторов определялись относительные концентрации частиц W⁶⁺ (Mo⁶⁺) в оксидном окружении, оксисульфидов WS_xO_y (MoS_xO_y) и WS₂ (MoS₂).

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакциях совместной гидроочистки ДБТ (1500 ppm S) и ГИД нафталина (3 мас. %) в толуоле в условиях проточной установки с микрореактором. В стальной реактор загружался катализатор (фракция 0.25–0.5 мм) в количестве 0.6 г, разбавленный карборундом в соотношении 1 : 1. Катализаторы были испытаны при следующих условиях: температура 320°C, давление 3 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 10 ч⁻¹ и соотношение H₂ : сырье 500 нл/л. Перед испытанием катализаторы сульфидировали *in situ* смесью диметилдисульфида (2 мас. % серы) в декане аналогично вышеописанному способу. Продукты идентифицировали

методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000. Все исследованные катализаторы показывали стационарную активность после 7–10 ч непрерывных испытаний.

Константы скорости реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина определяли, принимая, что реакции протекают по первому порядку и рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{ГДС}} = -\frac{F_{\text{ДБТ}}}{m} \ln(1 - x_{\text{ДБТ}}) \quad (2)$$

$$\text{и } k_{\text{ГИД}} = -\frac{F_{\text{Нафт}}}{m} \ln(1 - x_{\text{Нафт}}),$$

где k_{ГДС} и k_{ГИД} – константы скорости (моль г⁻¹ ч⁻¹) ГДС ДБТ и ГИД нафталина, соответственно, x_{ДБТ} и x_{Нафт} – конверсии (%) ДБТ и нафталина, F_{ДБТ} и F_{Нафт} – мольный расход (моль ч⁻¹) реагентов и m – масса катализатора (г).

Принимая во внимание, что ГДС ДБТ протекает по двум маршрутам, селективность катализатора оценивали по уравнению (3) как отношение суммарной концентрации продуктов реакции, протекающей по маршруту гидрирования ДБТ с образованием тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), бициклогексила (БЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ), образующегося по маршруту прямого ГДС:

$$S_{\text{HYD/DDS}} = \frac{C_{\text{ТГДБТ}} + C_{\text{БЦГ}} + C_{\text{ЦГБ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (3)$$

где C_р – концентрации соответствующих продуктов реакции (мол. %).

Частоту оборотов (ТОФ, с⁻¹) для реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина на реберных центрах частиц Mo(W)S₂ рассчитывали, используя следующие уравнения [33, 34]:

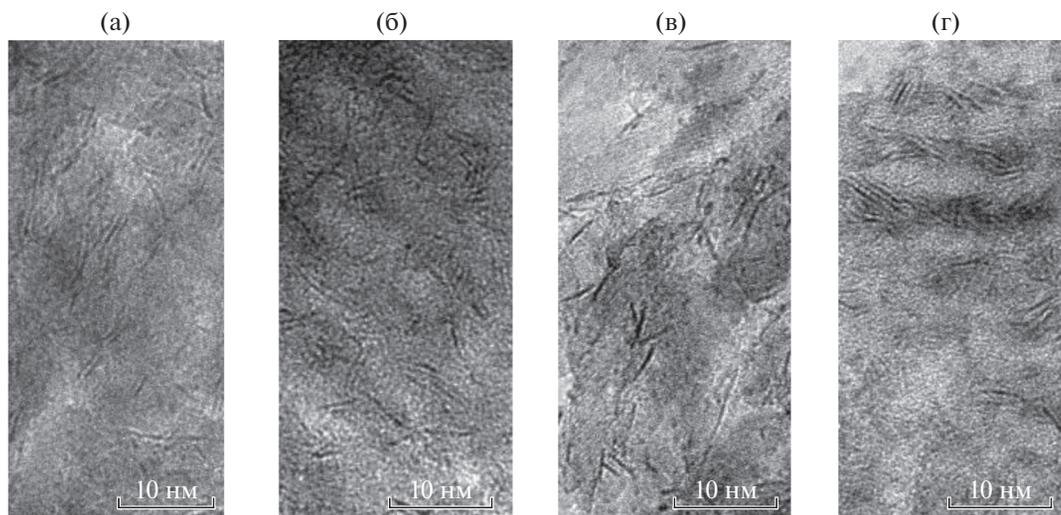


Рис. 1. ПЭМ-снимки образцов сульфидированных катализаторов: Mo/Al₂O₃ (а), Mo/SBA-15 (б), W/Al₂O₃ (в), W/SBA-15 (г).

$$\text{TOF}_{\text{ГДС}} = \frac{F_{\text{ДБТ}} \cdot x_{\text{ДБТ}}}{W \left(\frac{C_{\text{WS}_2}}{Ar_{\text{W}}} + \frac{C_{\text{MoS}_2}}{Ar_{\text{Mo}}} \right) D \times 3600} \quad (4)$$

$$\text{TOF}_{\text{Гид}} = \frac{F_{\text{Нафт}} \cdot x_{\text{Нафт}}}{W \left(\frac{C_{\text{WS}_2}}{Ar_{\text{W}}} + \frac{C_{\text{MoS}_2}}{Ar_{\text{Mo}}} \right) D \times 3600},$$

где $F_{\text{ДБТ}}$ и $F_{\text{Нафт}}$ – расход ДБТ и нафталина соответственно (моль ч⁻¹), $x_{\text{ДБТ}}$ и $x_{\text{Нафт}}$ – конверсии (в долях единицы) ДБТ и нафталина соответственно, W – масса катализатора (г); C_{WS_2} и C_{MoS_2} – содержание (мас. %) W и Mo в частицах WS₂ и MoS₂ соответственно; D – дисперсность частиц Mo(W)S₂; Ar_{W} и Ar_{Mo} – атомные массы вольфрама (183.9 г/моль) и молибдена (95.9 г/моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики и химический состав синтезированных образцов представлены в табл. 1.

Удельная площадь поверхности трех образцов на основе γ-Al₂O₃ была равна ~ 210 м²/г, удельный объем пор ~ 0.54 см³/г, средний диаметр пор 7.6 нм. Исходный чистый SBA-15 обладал высокой площадью поверхности (850 м²/г) и объемом пор (1.18 см³/г). Удельная площадь поверхности катализаторов на основе SBA-15 после нанесения металлов снизилась до 450–500 м²/г, при этом, образец Mo/SBA-15 обладал более высокой площадью поверхности и объемом пор.

Типичные ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов представлены на рис. 1. Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов Mo(W)S₂ с характерным межплоскостным расстоянием около 0.65 нм [3]. Можно отме-

тить, что использование SBA-15 в качестве носителя для катализаторов позволило уменьшить длину частиц Mo(W)S₂, расположенных внутри каналов мезопористого силиката, и увеличить среднее число слоев в кристаллите, по сравнению с образцами на Al₂O₃. Дисперсность частиц для Mo(W)/SBA-15-образцов также была выше и составила ~0.32, против ~0.24 для Mo(W)/Al₂O₃. Такие результаты, по-видимому, обусловлены тем, что размер каналов SBA-15 (5.6 нм) препятствует росту сульфидных частиц в процессе сульфидирования катализаторов.

Результаты ТПВ-H₂ для сульфидных образцов представлены на рис. 2. Восстановление сульфидированного Mo/Al₂O₃-катализатора происходит в интервале температур 200–400°С, с максимумом при 343°С и количеством поглощенного водорода 1068 ммоль/г. При этом восстановление частиц WS₂ на W/Al₂O₃ протекает в более мягких условиях при температурах от 200 до 300°С, с максимумом 259°С и гораздо меньшим поглощением H₂ равным 80 ммоль/г. Такие отличия, по-видимому, обусловлены меньшей степенью сульфидирования вольфрама благодаря более прочной связи W–O по сравнению с Mo–O [3, 34–36], а также различной глубиной восстановления сульфидных катализаторов.

Смешение двух SiMo₁₂ГПК и SiW₁₂ГПК для приготовления биметаллического образца приводит к небольшому смещению максимума пика в высокотемпературную область и увеличению интенсивности ТПВ сигнала. Количество поглощенного H₂ для MoW/Al₂O₃-катализатора увеличилось до 286 ммоль/г, что, безусловно, указывает на рост числа активных сульфидных центров на поверхности биметаллического катализатора. Кроме того, отсутствие пиков ТПВ в высокотем-

пературной области позволяет исключить существование отдельных частиц MoS_2 .

Восстановление сульфидных образцов на основе SBA-15 заметно отличалось от аналогов на оксиде алюминия. Все образцы на SBA-15 восстанавливались при более низких температурах, что обусловлено более слабым взаимодействием оксидных предшественников с поверхностью SiO_2 , чем Al_2O_3 . Минимальную температуру восстановления (185°C) и наименьшее количество поглощенного H_2 (152 ммоль/г) показал Mo/SBA-15 . В отличие от катализаторов на оксиде алюминия, вольфрамовый образец на SBA-15 восстанавливался при более высокой температуре, чем Mo/SBA-15 . Как и в случае с $\text{MoW/Al}_2\text{O}_3$ количество поглощенного H_2 для MoW/SBA-15 -образца увеличилось со 156 до 235 ммоль/г, по сравнению с монометаллическим вольфрамовым образцом.

Более детальный анализ состава частиц на поверхности синтезированных катализаторов был определен с помощью РФЭС (табл. 2). Вольфрамовые образцы обладали существенно меньшим количеством сульфидных частиц на поверхности по сравнению с молибденовыми образцами. Стоит также отметить, что степень сульфидирования вольфрама на SBA-15-нанесенном катализаторе была выше, чем у его аналога на оксиде алюминия, что согласуется с данными ТПВ- H_2 . Относительное содержание вольфрама и молибдена в кислородном окружении и оксисульфидов $\text{W}(\text{Mo})\text{S}_x\text{O}_y$ снижается для катализатора, приготовленного с использованием смеси двух SiMo_{12} ГПК и SiW_{12} ГПК. Степень сульфидирования W биметаллического $\text{MoW/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора выше по сравнению с монометаллическим образцом $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ на 14 отн. %. Более того, молибден из смеси двух ГПК полностью переходит в сульфидную фазу в процессе сульфидирования катализатора вне зависимости от используемого носителя. Таким образом, одновременное использование SiMo_{12} ГПК и SiW_{12} ГПК позволило получить катализаторы с более высокой глубиной сульфидирования металлов и более высоким содержанием $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$. Кроме того, зная дисперсность частиц активной фазы, было рассчитано содержание краевых активных центров на поверхности катализаторов. Для образцов на основе Al_2O_3 число краевых центров варьировалось в пределах $(0.65\text{--}0.87) \times 10^{20}$ ат/г, а для SBA-15-нанесенных катализаторов оно было ниже $((0.37\text{--}0.66) \times 10^{20}$ ат/г) в силу меньшей поверхностной концентрации металлов.

Результаты гидроочистки модельной смеси, содержащей ДБТ и нафталин, на $\text{Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Mo}(\text{W})/\text{SBA-15}$ -катализаторах, приведены в табл. 3.

Конверсия реагентов варьировалась от 2.9 до 46.1%. Катализаторы на основе SiW_{12} ГПК продемонстрировали наименьшую каталитическую активность как в ГДС ДБТ, так и ГИД нафталина вне зависимости от носителя. Такие низкие ак-

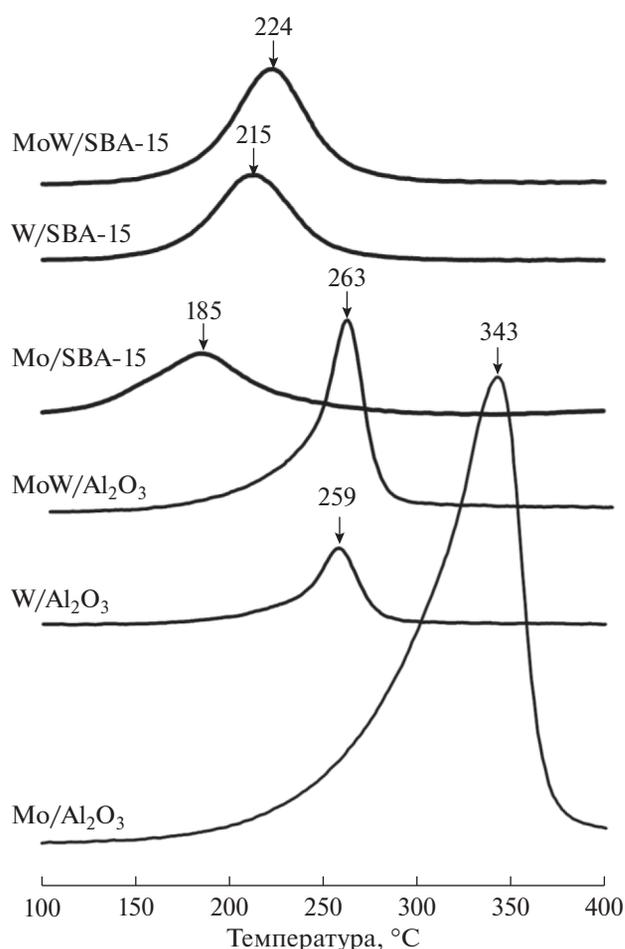


Рис. 2. ТПВ- H_2 профили сульфидированных катализаторов.

тивности могут быть обусловлены низким содержанием активных центров. Образцы, приготовленные с использованием SiMo_{12} ГПК, показали наибольшую активность в обеих реакциях. Константы скорости ГДС и ГИД для монометаллических Mo- и W-катализаторов, нанесенных на SBA-15, были в среднем в два раза выше, чем у их аналогов на оксиде алюминия. Замена четверти атомов W на поверхности носителя молибденом, в случае биметаллических катализаторов, позволила увеличить активность в ГДС ДБТ в 4.4 раза на $\text{MoW/Al}_2\text{O}_3$ и 3 раза на MoW/SBA-15 по сравнению с их вольфрамовыми аналогами.

Для нивелирования содержания частиц активной фазы в полученных катализаторах рассчитывали значения TOF, нормализованные на содержание краевых активных центров в $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$ -кристаллитах. TOF_{ГДС} и TOF_{ГИД} для монометаллических образцов на SBA-15 были в 3 раза выше значений, полученных на образцах на Al_2O_3 . Оказалось, что использование смеси двух ГПК в качестве оксидного предшественника, четверть атомов вольфрама в котором были заменены атомами молибдена,

Таблица 2. Геометрические характеристики и поверхностный состав частиц активной фазы сульфидированных катализаторов Mo(W)/Al₂O₃ и Mo(W)/SBA-15 по данным ПЭМ и РФЭС

Катализатор	Средняя длина \bar{L} , нм	Среднее число слоев Mo(W)S ₂ в кристаллите N	Дисперсность частиц Mo(W)S ₂ ^a	Содержание Mo, отн. %			Содержание W, отн. %			Число краевых центров, 10 ²⁰ ат г ⁻¹		
				MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺	Mo ^{IV} _{edge}	W ^{IV} _{edge}	Σ Mo ^{IV} _{edge} + W ^{IV} _{edge}
Mo/Al ₂ O ₃	4.7	1.6	0.25	73	14	13	—	—	—	0.87	—	0.87
W/Al ₂ O ₃	4.9	1.3	0.24	—	—	—	56	8	36	—	0.65	0.65
MoW/Al ₂ O ₃	5.3	1.7	0.23	100	—	—	70	2	28	0.32	0.39	0.71
Mo/SBA-15	3.8	2.1	0.31	73	12	15	—	—	—	0.54	—	0.54
W/SBA-15	3.5	1.9	0.33	—	—	—	67	9	24	—	0.37	0.37
MoW/SBA-15	3.8	2.0	0.31	100	—	—	65	6	29	0.33	0.33	0.66

^aДисперсность Mo(W)S₂ частиц рассчитана из результатов ПЭМ ВР по уравнению (1).

Таблица 3. Каталитические свойства Mo(W)/Al₂O₃- и Mo(W)/SBA-15-катализаторов в совместной гидроочистке ДБТ и нафталина

Катализатор	Конверсия, %		Константы скорости, × 10 ⁵ моль г ⁻¹ ч ⁻¹		Частота оборотов, × 10 ⁴ с ⁻¹		Селективность S _{HYD/DDS}
	ДБТ	нафталин	k _{ГДС}	k _{ГИД}	TOF _{ГДС}	TOF _{ГИД}	
Mo/Al ₂ O ₃	30.5	24.0	22.4	83.2	3.6	13.9	0.71
W/Al ₂ O ₃	2.9	3.9	1.8	12.0	0.5	3.0	0.41
MoW/Al ₂ O ₃	12.2	11.9	8.0	38.5	1.8 (1.2*)	8.5 (5.8*)	0.57
Mo/SBA-15	46.1	30.4	62.5	182	13.1	42.7	1.32
W/SBA-15	3.9	4.0	4.0	21	1.5	7.7	1.05
MoW/SBA-15	11.3	9.8	12.2	52	5.3 (4.4*)	22.6 (16.5*)	1.34

* Аддитивная частота оборотов.

позволило повысить частоту оборотов для ГДС ДБТ и ГИД нафталина на реберных центрах частиц активной фазы по сравнению с активностью W^{IV} центров. Значения TOF_{ГДС} и TOF_{ГИД} для MoW образцов увеличились в ~3 раза, по сравнению с монометаллическими W-катализаторами. Кроме того, для биметаллических образцов были рассчитаны значения TOF аддитивным способом в зависимости от состава катализатора и значений TOF монометаллических образцов. Было установлено, что экспериментальные значения TOF_{ГДС} и TOF_{ГИД} MoW-катализаторов были выше расчетных аддитивных вкладов вне зависимости от выбранного носителя. Наиболее существенная разница заметна для ГИД нафталина. С учетом этих результатов можно говорить о синергетическом эффекте Mo и W в биметаллических образцах.

Более высокую активность Mo(W)/SBA-15-катализаторов по сравнению с нанесенными на Al₂O₃ аналогами можно объяснить менее силь-

ным взаимодействием сульфидных частиц с носителем, что проявляется в более низкой температуре восстановления (рис. 2), а также размерным эффектом, т.к. по данным ПЭМ частицы Mo(W)S₂ в катализаторах на основе SBA-15 обладали лучшей дисперсностью. Селективность маршрута предварительного ГИД ДБТ для катализаторов на SBA-15 была в среднем в 2.2 раза выше селективности катализаторов на оксиде алюминия. Оба биметаллических образца показали более высокую селективность по сравнению с их вольфрамовыми аналогами. В случае MoW/SBA-15 селективность была эквивалентна значению, полученному для Mo/SBA-15.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование мезопористого SBA-15 в качестве носителя катализатора гидроочистки позволило снизить среднюю длину частиц Mo(W)S₂ с 4.9 до 3.7 нм, увеличить среднее число слоев, а также дисперсность частиц активной фазы с

0.24 до 0.31, что привело к увеличению каталитической активности в ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Значения TOF для реакций ГДС и ГИД для Mo(W)/SBA-15 были в среднем в 3 раза выше по сравнению с аналогами на оксиде алюминия. Кроме того, SBA-15 нанесенные образцы обладали в среднем в 2 раза большей селективностью в отношении маршрута ГИД ДБТ по сравнению Mo(W)/Al₂O₃ катализаторами.

Было установлено, что использование смеси двух SiMo₁₂ГПК и SiW₁₂ГПК для приготовления MoW катализаторов приводит к значительному увеличению активности в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Так замена четверти атомов вольфрама на молибден, позволяет увеличить частоту оборотов более чем в 3.5 раза. Такие результаты, по-видимому, обусловлены формированием смешанных активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, проект № 14.586.21.0054 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0054).

М.С. Никульшина благодарит компанию HaldorTopsøe A/S и Посольство Франции в России за стипендию им. В.И. Вернадского для аспирантов, проходящих обучение в совместной франко-российской аспирантуре. Авторы благодарны к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за помощь в исследовании катализаторов РФЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fox E.B., Liu Z.W., Liu Z.T. // *Energy Fuels*. 2013. № 27. P. 6335.
2. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // *Catalysis Today*. 2010. № 153. P. 1.
3. Toulhoat H., Raybaud P. // *IFP Energies Nouvelles*. 2013. P. 832.
4. Nikulshin P., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C. // *Comptes Rendus Chimie*. 2016. № 19. P. 1276.
5. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никульшин П.А., Максимов Н.М., Мозжаев А.В., Ишутенко Д.И., Вишневецкая Е.Е. // *Катализ в промышленности*. 2014. № 5. С. 51.
6. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 2. С. 92. [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 2. P. 92].
7. Breyse M., Portefaix J.L., Vrinat M. // *Catalysis Today*. 1991. № 10. P. 489.
8. Breyse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M. // *Catalysis Today*. 2003. № 86. P. 5.
9. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L. // *Catalysis Today*. 1998. № 45. P. 277.
10. Griboval A., Blanchard P., Gengembre L., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R. // *J. of Catalysis*. 1999. № 188. P. 102.
11. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. № 217. P. 173.
12. Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2006. № 89. P. 285.
13. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E. // *Applied Catalysis A: General*. 2007. № 322. P. 33.
14. Томина Н.Н., Дряглин Ю.Ю., Максимов Н.М., Солманов П.С., Антонов С.А. // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 55. № 2. С. 247.
15. Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. // *Катализ в промышленности*. 2015. № 3. С. 36.
16. Shafi R., Rafiq M., Siddiqui H., Hutchings G.J., Derouane E.G., Kozhevnikov I.V. // *Applied Catalysis A: General*. 2000. № 204. P. 251.
17. Méndez F.J., Llanos A., Echeverría M., Jáuregui R., Villalana Y., Díaz Y., Liendo-Polanco G., Ramos-García M.A., Zoltan T., Brito J.L. // *Fuel*. 2013. № 110. P. 249.
18. Lizama L., Amezcua J.C., Resendiz R., Guzman S., Fuentes G.A., Klimova T. // *Recent Progress in Mesoporous Materials* Zhao D., Qiu S., Tang Y., Yu C., Eds. 2007. P. 799.
19. Lizama L., Klimova T. // *Applied Catalysis B: Environmental*. № 82. 2008. P. 139.
20. Palcheva R., Spojakina A., Dimitrov L., Jiratova K. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. № 122. P. 128.
21. Pawelec B., Damyanova S., Mariscal R., Fierro J.L.G., Sobrados I., Sanz J., Petrov L. // *J. of Catalysis*. 2004. № 223. P. 86.
22. Plantenga F.L., Cerfontain R., Eijsbouts S., Van Houtert F., Anderson G.H., Misco S., Soled S., Riley K., Fujita K., Inoue Y. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. № 145. P. 407.
23. Olivas A., Galvan D.H., Alonso G., Fuentes S. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. № 352. P. 10.
24. Wang L., Zhang Y., Zhang Y., Jiang Z., Li C. // *Chemistry – A European J.* 2009. № 15. P. 12571.
25. Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Danot M., Harle B., Raybaud B. // *Applied Catalysis A: General*. 2007. № 322. P. 92.
26. Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C.V., Rivera-Muñoz E.M., Nava R., Torres B., Fierro J.L.G. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. № 125. P. 473.
27. Guzmán M.A., Huirache-Acuña R., Loricera C.V., Hernández J.R., Díaz de León J.N., Reyes J.A., Pawelec B. // *Fuel*. 2013. № 103. P. 321.
28. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. // *J. of the Am. Chem. Soc.* 1998. № 120. P. 6024.
29. Souchay P. *Ions minéraux condensés*, Paris: Masson et Cie. 1969.
30. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. // *Inorg. Chemistry*. 1983. № 22. P. 207.
31. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P. // *Applied Catalysis*. 1984. № 13. P. 127.
32. Mozhaev A.V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A. // *Catalysis Today*. 2016. № 271. P. 80.
33. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. № 158. P. 161.
34. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // *Applied Catalysis A: General*. 2015. № 505. P. 456.
35. Старцев А.Н., Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: Гео. 2008. С. 206.
36. Ishutenko D., Minaev P., Anashkin Yu., Nikulshina M., Mozhaev A., Maslakov K., Nikulshin P. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. № 203. P. 237.