

УДК 544.478,665.658.2

СИНТЕЗ СУЛЬФИДНОГО НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ РАЗЛОЖЕНИЕМ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ

© 2016 г. И. А. Сизова¹, А. Б. Куликов¹, М. И. Онищенко¹,
С. И. Сердюков^{1,2}, А. Л. Максимов^{1,2}

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

E-mail: isizova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2015 г.

Получены никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы гидрирования ароматических углеводородов *in situ* в углеводородном сырье путем разложения маслорастворимого прекурсора гексакарбонила вольфрама. В качестве источника никеля использовали маслорастворимую соль никель(II) 2-этилгексаноат. Полученный *in situ* Ni–W–S-катализатор был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Активность полученных катализаторов была исследована в реакции гидрирования бициклических ароматических углеводородов и в реакции превращения дибензотиофена в реакторе периодического действия при температуре 350°C и давлении водорода 5.0 МПа. Показано, что оптимальное мольное соотношение W : Ni составляет 1 : 2. Полученный катализатор проявил высокую активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, что было показано на примере гидрооблагораживания сырья с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов.

Ключевые слова: гексакарбонил вольфрама, маслорастворимые прекурсоры, сульфидный никель-вольфрамовый катализатор, гидродеароматизация, легкий газойль каталитического крекинга.

DOI: 10.7868/S0028242115060179

Использование в нефтепереработке тяжелых нефтяных фракций с повышенным содержанием серы и ароматических углеводородов вместе со ужесточением требований к содержанию таких соединений в топливах стимулировало повышение интереса к изучению новых катализаторов гидрирования ароматических соединений, устойчивых к действию серы. Благодаря исключительной устойчивости к действиям каталитических ядов сульфиды переходных металлов [1], главным образом сульфиды вольфрама и молибдена, промотированные кобальтом или никелем, широко используют в гидроочистке и гидрооблагораживании, предполагающих очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей, таких как сера, азот и кислород, а также насыщение водородом непредельных углеводородов и гидрирование ароматических соединений [2].

В последние годы сульфидные катализаторы без носителя привлекли большое внимание в связи с их высокой активностью в реакциях гидроочистки [3–4]. Такие катализаторы продемонстрировали высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными нанесенными катализаторами [4]. Методы синтеза нанесен-

ных катализаторов можно разделить на две основные группы: первая группа предусматривает синтез активного катализатора за пределами реакционной зоны (*ex situ*), а вторая группа – формирование катализатора непосредственно в углеводородной среде (*in situ*). Получение катализатора *in situ* в реакционной среде позволяет обеспечить высокое содержание серы в конечном сульфидном катализаторе и ведет к образованию стабильных высокодисперсных частиц [5–9]. В качестве прекурсоров сульфидных катализаторов могут быть использованы маслорастворимые соли, такие как нафтенаты, карбонилы, 2-этилгексаноаты и ацетилацетонаты переходных металлов [10]. Маслорастворимые прекурсоры хорошо диспергируются в углеводородном сырье и генерируют катализаторы с высокой гидрирующей способностью. Общая схема синтеза сульфидных катализаторов из маслорастворимых прекурсоров, распределенных в углеводородной фазе, включает термическое разложение прекурсора в углеводородной среде с сульфидирующим агентом [11].

По сравнению с широко освещенными в литературе Co(Ni)–Mo [3, 9] и Co(Ni)–Mo–W [12, 13] сульфидными системами, нанесенные Ni–W–S

катализаторы, которые должны обладать существенно большей гидрирующей активностью, менее изучены [14], а основное внимание при исследовании дисперсных катализаторов уделяется изучению их в процессах гидрообессеривания [13–15] и гидроконверсии тяжелого сырья [16, 17].

В данной работе предложен метод получения сульфидного никель-вольфрамового катализатора *in situ* в углеводородном сырье путем разложения маслорастворимого прекурсора гексакарбонила вольфрама. Каталитические свойства в реакции гидрирования были исследованы на примере модельных систем (нафталина и алкилзамещенных нафталинов с одним, двумя и тремя метильными заместителями) и в реакции гидрооблагораживания реального сырья с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов на примере легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза катализатора. Сульфидный никель-вольфрамовый катализатор получали *in situ* в углеводородном сырье. В качестве прекурсора использовали маслорастворимую соль гексакарбонил вольфрама $W(CO)_6$ (99.99%, Aldrich). В качестве источника никеля использовали маслорастворимую соль никель(II) 2-этилгексаноат $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, Aldrich). Для формирования активного в реакции гидрирования ароматических углеводородов сульфида вольфрама в качестве сульфидирующего агента в углеводородное сырье дополнительно добавляли 2.5 мас. % элементной серы.

Методы исследования полученного катализатора. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полученных образцов проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Axis Ultra DLD фирмы Kratos. Для возбуждения фотоэмиссии использовали немонахроматизированное $AlK\alpha$ излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 285 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. Гексакарбонил вольфрама и никель(II) 2-этилгексаноат растворяли в углеводородном сырье. Содержание вольфрама в сырье рассчитывали по следующей формуле:

$$W = \frac{m(W(CO)_6)M(W)}{M(W(CO)_6)m(\text{сырья})} \times 10^6 \text{ [ppm]},$$

где $m(W(CO)_6)$ – масса гексакарбонила вольфрама, растворенного в углеводородном сырье, г; $M(W)$ – молярная масса вольфрама, 183.8 г/моль; $M(W(CO)_6)$ – молярная масса гексакарбонила вольфрама, 351.9 г/моль; $m(\text{сырья})$ – масса углеводородного сырья, г.

2 мл полученного раствора помещали в стеклянный картридж автоклава. Затем, автоклав наполняли водородом до давления 5.0 МПа и выдерживали при температуре 350°C в течение 2–10 ч, молярное соотношение водород/субстрат составляло 60 моль/моль.

В экспериментах использовали модельное сырье (10%-ные растворы бициклических ароматических углеводородов (УВ) в бензоле) и легкий газойль, полученный на установке каталитического крекинга (ЛГКК).

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). Конверсию рассчитывали как степень превращения исходного ароматического соединения в его гидрированную форму. Селективность рассчитывали, как отношение массы данного продукта к общей массе образовавшихся продуктов. В некоторых случаях сравнение активности каталитических систем проводили по условной величине – удельной каталитической активности (УКА), которую рассчитывали, как отношение количества прореагировавшего нафталина к загрузке каталитически активного металла (W), выраженной в молях, в единицу времени:

$$УКА = \frac{(5Conv \cdot S(C_{10}H_{18}) + 2Conv \cdot S(C_{10}H_{12}))n(C_{10}H_8)}{\tau n(W)} \text{ [ч}^{-1}\text{]},$$

где $Conv$ – конверсия нафталина; S – селективность по продукту реакции; $n(C_{10}H_8)$ – содержание нафталина в исходном сырье, моль; $n(W)$ – загрузка активного металла, моль; τ – время проведения реакции, ч.

Продукты гидрооблагораживания ЛГКК анализировали на содержание общей серы при помощи прибора EA 3100 с УФ-детектором. Содержание ароматических УВ определяли методом ВЭЖХ по

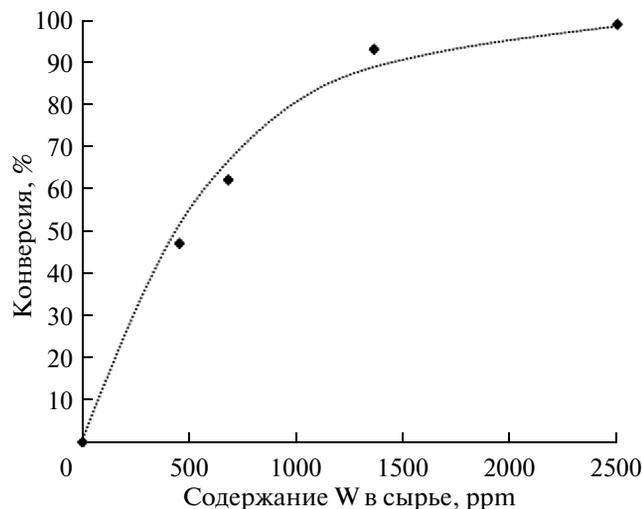


Рис. 1. Зависимость конверсии нафталина от содержания W в сырье. Условия реакции: $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ МПа}$, $t = 5 \text{ ч}$.

ГОСТ Р ЕН 12916-06 (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Характеристика катализатора. Анализ полученного катализатора методом РФЭС показал, что полученные спектры содержат пики, характерные для вольфрама, серы, углерода, никеля, азота и кислорода. Вольфрам находится в трех формах: сульфидной ($W4f_{7/2}$ 32.2 эВ; $W4f_{5/2}$ 34.3 эВ), оксисульфидной ($W4f_{7/2}$ 33.4 эВ; $W4f_{5/2}$ 35.3 эВ) и оксидной ($W4f_{7/2}$ 36.2 эВ; $W4f_{5/2}$ 37.9 эВ) [18]. Полученные данные свидетельствуют, что более 65% вольфрама на поверхности катализатора находится в сульфидной форме, около 30% вольфрама находится в кислородном окружении.

На поверхности катализатора никель также находится как в сульфидном, так и в кислородном окружении. Деконволюция $Ni2p$ уровня показала, что никель находится в трех состояниях: в виде сульфида NiS ($Ni2p_{3/2}$ 852.5 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 869.5 эВ), в виде Ni–W–S фазы ($Ni2p_{3/2}$ 853.6 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 870.9 эВ) и в виде оксида NiO ($Ni2p_{3/2}$ 856.0 эВ; $Ni2p_{1/2}$ 873.8 эВ) [18]. 70% никеля находится в сульфидном окружении, причем никеля в виде чистого сульфида NiS обнаружено только около 2%, более 65% никеля входит в состав сложного сульфида Ni–W–S, где атомы Ni находятся в окружении атомов вольфрама.

Деконволюция $S2p$ уровня показала, что сера находится в трех состояниях: S^{2-} (161.8 эВ), в виде оксисульфида (163.0 эВ) и в виде сульфата (168.7 эВ) [18, 19], причем сера на поверхности катализатора

содержится, в основном, в виде оксисульфида (48%).

Каталитические свойства. Свойства полученного Ni–W–S-катализатора, исследовали в реакторе периодического действия при температуре 350°C и давлении водорода 5.0 МПа. В качестве модельных систем исследовали 10%-ные растворы бициклических ароматических углеводородов в бензоле.

Было показано, что при увеличении содержания вольфрама конверсия нафталина растет, и при содержании вольфрама 2500 ppm конверсия нафталина достигает 100%. Продуктом реакции является тетралин. Небольшое количество декалинов (стереоизомерные *цис*- и *транс*- формы) образуется при содержании вольфрама в сырье 2500 ppm, но не более 5%. Соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1 : 1.1.

Зависимость конверсии нафталина от времени проведения реакции была исследована при содержании вольфрама в сырье 680 ppm. С увеличением времени проведения реакции конверсия нафталина растет и к 7.5 ч достигает 96%. Накопление декалинов наблюдается после 7.5 ч, через 10 ч их содержание составляет 32%, соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1 : 1.7.

Добавление никеля (маслорастворимой соли никель(II) 2-этилгексановата) положительно влияет на активность получаемого катализатора. Уже при добавлении небольшого количества никеля (мольное отношение W : Ni составляет 3 : 1; содержание W – 680 ppm, время реакции 5 ч) конверсия нафталина увеличивается с 62% до 88%. Причем в продуктах были идентифицированы обе стереоизомерные формы декалина, их содержание составляло порядка 7%, соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1 : 2.5.

При дальнейшем увеличении содержания никеля в углеводородном сырье конверсия нафталина достигает 96–99%, поэтому сравнение каталитической активности полученных систем проводили по величине УКА, которая учитывает как конверсию нафталина, так и селективность по продуктам реакции (рис. 2).

При мольном соотношении W : Ni = 1 : 2. конверсия нафталина достигает 99% с образованием 76% тетралина и 24% декалина с соотношением *цис*- и *транс*-декалинов 1/1.6. Увеличение концентрации соли никеля(II) приводит к снижению УКА: уже при мольном соотношении W : Ni, равном 1 : 3 конверсия уменьшается до 96%, а селективность по декалинам составляет не более 20% при сохранении отношения *цис*- и *транс*-декалинов (1/1.6).

При увеличении содержания вольфрама в сырье до 1350 ppm (при мольном отношении W : Ni равном 1 : 2) за 2.5 ч конверсия нафталина достигает 99% с образованием 88% тетралина и 12% декалина. При увеличении времени проведения ре-

акции содержание декалинов в системе растет, и к 10 ч они являются основными продуктами реакции с селективностью по *транс*-декалину 72%. С увеличением времени проведения реакции также меняется соотношение *цис*- и *транс*-декалинов: от 1/1.3 (время проведения реакции 2.5 ч) до 1/2.6 (время проведения реакции 10 ч). Это может быть связано с тем, что *транс*-декалин является термодинамически более выгодной стереоизомерной формой декалина.

Было показано, что полученный катализатор активен в реакции гидрирования нафталинов с одним, двумя и тремя метильными заместителями (табл. 1).

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов с одним метильным заместителем было рассмотрено на примере гидрирования 1-метил- и 2-метилнафталина. При гидрировании монометилзамещенных нафталинов основными продуктами реакции являются метилдекалины. При гидрировании 1-метилнафталина, селективность по метилдекалинам составляет 87%, причем образуются как 1-метилдекалины, так и вследствие миграции алкильного заместителя 2-метилдекалины. Оба соединения образуются в четырех стереоизомерных формах (*транс-анти*-, *транс-син*-, *цис-анти*- и *цис-син*-). Общее содержание 2-метилдекалинов в продуктах реакции составляет 19%, основным 2-метилдекалином является *транс-син*-2-метилдекалин (7%). Основным конечным продуктом реакции гидрирования 1-метилнафталина является *транс-анти*-1-метилдекалин (наиболее термодинамически устойчивый 1-метилдекалин [20]), селективность по нему составляет 35%. Соотношение *цис*- и *транс*-метилдекалинов составляет 1/2.6.

Метилтетралинов в системе остается не более 13%. Скорость гидрирования незамещенного кольца в несколько раз выше скорости гидрирования кольца с алкильным заместителем, так, основным метилтетралином, образующимся при

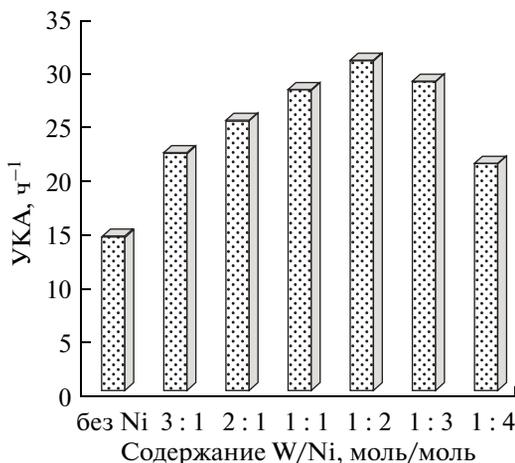


Рис. 2. Зависимость УКА от мольного соотношения W : Ni. Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ МПа}$, $t = 5 \text{ ч}$, содержание W в сырье 680 ppm

гидрировании 1-метилнафталина является 5-метилтетралин, содержание которого от общего количества метилтетралинов составляет 50%. Это связывают с наличием стерических затруднений при адсорбции метилнафталина на поверхности катализатора замещенным ароматическим кольцом [20]. Также стоит отметить, что помимо реакции гидрирования ароматических колец протекает процесс миграции алкильного заместителя, что подтверждается литературными данными [21]. Так, при гидрировании 1-метилнафталина помимо образования 5- и 1-метилтетралинов наблюдалось образование 2- и 6-метилтетралинов, однако их содержание от общего количества метилтетралинов не превышает 4%.

При гидрировании 2-метилнафталина селективность по метилдекалинам составляет 92%. Аналогично гидрированию 1-метилнафталина при гидрировании 2-метилнафталина образуются по 4 стереоизо-

Таблица 1. Гидрирование метилзамещенных нафталинов. Условия реакции: содержание W = 1350 ppm; W : Ni = 1 : 2; $t = 10 \text{ ч}$, $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ МПа}$

Ароматическое соединение	Селективность, %		Конверсия, %
	декалины	тетралины	
1-Метилнафталин	87	13	100
2-Метилнафталин	92	8	99
2,3-Диметилнафталин	40	60	99
2,6-Диметилнафталин	60	40	93
1,5-Диметилнафталин	66	34	100
1,8-Диметилнафталин	59	41	99
2,7-Диметилнафталин	62	38	100
2,3,6-Триметилнафталин	55	45	100

мерных формы 2-метилдекалина и 1-метилдекалина. Общее содержание 1-метилдекалинов в продуктах реакции составляет 17%, основным 1-метилдекалином является *транс-син*-1-метилдекалин (11%). Основным конечным продуктом реакции гидрирования 2-метилнафталина является *транс-син*-2-метилдекалин (наиболее термодинамически устойчивый стереоизомер 2-метилдекалина [20], селективность по которому составляет 44%). Соотношение *цис*- и *транс*-метилдекалинов при гидрировании 2-метилнафталина сильно отличается от соотношений *цис*- и *транс*-декалинов при гидрировании нафталина или 1-метилнафталина и составляет 1/6.

При гидрировании 2-метилнафталина в системе остается не более 8% метилтетралинов. Основным метилтетралином, образующимся при гидрировании 2-метилнафталина, является 6-метилтетралин, содержание которого от общего количества метилтетралинов составляет 49%. Также стоит отметить, что процесс миграции алкильного заместителя протекает более активно, чем при гидрировании 1-метилнафталина. Так, при гидрировании 2-метилнафталина, помимо образования 6- и 2-метилтетралинов, наблюдалось образование 5- и 1-метилтетралинов, их содержание от общего количества метилтетралинов превышает 20%.

При проведении реакции в течение 10 ч конверсия всех рассмотренных диметилзамещенных нафталинов составляет 93–100%. Как было указано в [22], диметилнафталины можно условно разделять на две группы, в зависимости от количества изомерных форм образующегося диметилтетралина. При гидрировании 1,8-, 2,6-, 1,5- и 2,7- диметилнафталинов образуется единственная соответствующая форма диметилтетралина, за счет симметричности расположения метильных заместителей на разных ароматических кольцах. При гидрировании данных диметилнафталинов основными продуктами реакции являются диметилдекалины, образующиеся в различных стереоизомерных формах.

Гидрирование 2,3-диметилнафталина протекает с образованием трех изомерных форм диметилтетралина: 6,7-, 2,3-*транс*- и 2,3-*цис*-диметилтетралин, т.к. метильные заместители в указанном диметилнафталине располагаются на одном ароматическом кольце. При этом необходимо отметить, что основной формой образующегося диметилтетралина будет диметилтетралин, имеющий заместители в положениях 6 и 7, за счет более легкого гидрирования ароматического кольца без заместителей. Селективность гидрирования по диметилдекалинам (40%) в этом случае ниже, чем для остальных рассмотренных субстратов, что может быть связано с созданием стерических затруднений при адсорбции 6,7-диметилтетралина на поверхности катализатора диметилзамещенным ароматическим кольцом.

Необходимо отметить, что, как и в случае гидрирования монометилнафталинов, помимо реакции гидрирования ароматических колец процесс миграции метильных заместителей протекал лишь в небольшой степени, как и образование продуктов деалилирования.

Конверсия 2,3,6-триметилнафталина составляет 100% и протекает с образованием 2,6,7-триметилтетралина, 2,3,6-*транс*-триметилтетралина, 2,3,6-*цис*-триметилтетралина, $\approx 1\%$ других триметилтетралинов, образующихся в результате миграции метильных групп, и небольшого количества продуктов деалилирования. Основным триметилтетралином является 2,6,7-триметилтетралин (селективность 26%), селективность по 2,3,6-*цис*- и 2,3,6-*транс*-триметилтетралинам составляет 2% и 15%, соответственно. Селективность по триметилдекалинам, при гидрировании 2,3,6-триметилнафталина составляет 55%, что несколько ниже, чем при гидрировании моно- и диметилзамещенных нафталинов, что также может быть связано с созданием стерических затруднений при адсорбции 2,6,7-триметилтетралина на поверхности катализатора диметилзамещенным ароматическим кольцом.

Выбор сульфидирующего агента. В качестве сульфидирующего агента помимо элементной серы были исследованы диметилдисульфид (ДМДС) и диметилсульфоксид (ДМСО). При использовании в качестве сульфидирующего агента смеси ДМДС и ДМСО мольное отношение ДМДС : ДМСО составляло 1 : 2. При использовании в качестве модельного сырья 10%-го раствора нафталина в бензоле все использованные сульфидирующие агенты растворялись в углеводородном сырье. Во всех рассмотренных случаях конверсия нафталина составляет 99–100% (табл. 2). Основным продуктом реакции является тетралин. При использовании смеси ДМДС/ДМСО отмечено наиболее низкое содержание декалинов (14%). Соотношение *цис*- и *транс*-декалинов в зависимости от сульфидирующего агента практически не меняется, и составляет от 1/2 до 1/2.5.

При использовании в качестве модельного сырья 10%-го раствора нафталина в *n*-гексадекане было отмечено существенное влияние сульфидирующего агента на каталитическую активность получаемых Ni–W–S-частиц. Так, наиболее низкую активность проявляет катализатор, полученный при использовании в качестве сульфидирующего агента ДМСО, который не смешивается с *n*-гексадеканом. Конверсия нафталина составила всего 13%. Наиболее высокую каталитическую активность проявил катализатор, полученный при использовании в качестве сульфидирующего агента ДМДС, растворимого в используемом сырье. Так, конверсия нафталина составила 98%, селективность по декалинам 45%. Такое различие в активности получаемых катализаторов можно объяснить

Таблица 2. Влияние сульфидирующего агента на активность катализатора в реакции гидрирования нафталина. Условия реакции: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ МПа}$, $t = 5 \text{ ч}$, содержание W 680 ppm, $W : \text{Ni} = 1 : 2$, содержание S – 25000 ppm

Сульфидирующий агент	Растворитель	Селективность, %		Конверсия нафталина, %
		декалины	тетралин	
Элементная сера	бензол	24	76	99
ДМДС	бензол	24	76	100
ДМСО	бензол	20	80	100
ДМДС + ДМСО	бензол	14	86	100
ДМДС	<i>n</i> -гексадекан	45	55	98
ДМСО	<i>n</i> -гексадекан	30	70	13
ДМДС + ДМСО	<i>n</i> -гексадекан	12	88	92

Таблица 3. Характеристики ЛГКК и гидрогенизатов

Характеристика	ЛГКК	Гидрогенизаты		
		содержание W в сырье, мас. %		
		0.3	2.1	4.2
Сера, ppm	3320	99	99	98
Моноциклические ароматические углеводороды, мас. %	34	57	40	29
Бициклические ароматические углеводороды, мас. %	27	7.5	2	2
Полициклические ароматические углеводороды, мас. %	5	0.5	0	0
Σ ароматических углеводородов, мас. %	66	65	42	31

наличием кислорода в составе ДМСО, что может приводить к замедлению формирования сульфида. Введение ДМДС вместе с ДМСО резко повышало активность каталитической системы. Последнее позволяет утверждать, что при формировании катализатора из растворов ДМСО для увеличения активности необходимо применение дополнительного сульфидирующего агента (ДМДС). Важно отметить, что соотношение *цис*- и *транс*-декалинов в зависимости от сульфидирующего агента не меняется и составляет 1/2 во всех рассмотренных случаях.

Гидрооблагораживание ЛГКК. В работе была рассмотрена возможность использования полученного катализатора в реакциях гидрооблагораживания реального сырья с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов на примере ЛГКК. В табл. 3 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 около 0.01%. Степень гидрообессеривания не изменяется с увеличением содержания прекурсора в сырье и составляет 97%.

Характер гидродеароматизации углеводородов, содержащихся в ЛГКК, имеет схожие тенденции с характером гидрирования модельных систем. Общее содержание ароматических УВ в гидрогенизатах уменьшается с увеличением содержания прекурсора в сырье. Содержание би- и полициклических ароматических УВ значительно снижается, и при содержании W в сырье 2.1 мас. % бициклических полиароматических УВ в гидрогенизате содержится не более 2%, а полициклических ароматических УВ идентифицировано не было. Гидрирование ароматических УВ с двумя и более ароматическими кольцами приводит к образованию не только нафтеновых УВ, но и моноциклических ароматических УВ, что было показано на примере модельных систем. Таким образом, содержание моноциклических ароматических УВ в гидрогенизатах при содержании W в сырье 0.3 и 2.1 мас. % выше, чем в исходном ЛГКК. Однако, при увеличении содержания вольфрама в сырье количество моноциклических ароматических УВ падает, что свидетельствует о протекании процесса гидрирования моноциклических ароматических УВ, образующихся при гидродеароматизации би- и полициклических ароматических УВ, а при содержании W в сырье 4.2 мас. % содержание моноциклических ароматических УВ становится

меньшим, чем в исходном ЛГКК, что может свидетельствовать не только о глубоком гидрировании би- и полициклических УВ непосредственно до нафтеновых УВ, но и о протекании процесса гидрирования моноциклических УВ, содержащихся в исходном сырье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получен сульфидный Ni–W катализатор *in situ* в углеводородном сырье путем разложения маслорастворимого прекурсора гексакарбонила вольфрама. В качестве источника никеля использовали маслорастворимую соль никель(II) 2-этилгексаноат. Показано, что оптимальное мольное соотношение W : Ni составляет 1 : 2. Полученный катализатор проявляет высокую активность в реакциях гидрирования бициклических углеводородов и может быть использован в реакции гидрооблагораживания сырья с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов, что было показано на примере газойля каталитического крекинга.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123). В работе с использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chianelli R.R., Daage M. // Adv. Catal. 1994. V. 40. P. 177.
2. Старцев А.Н., Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Н.: Гео. 2007. 206 с.
3. Yi Y., Jin X., Wang L., Zhang Q., Xiong G., Liang C. // Catal. Today. 2011. V. 175. P. 460.
4. Le Zh., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 1317.
5. Zdrzil M. // Catal. Today. 1988. V. 3. № 4. P. 269.
6. Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S. // Catal. Lett. 1998. V. 52. № 1–2. P. 55.
7. Pedraza F., Fuentes S. // Catal. Lett. 2000. V. 65. № 1–3. P. 107.
8. Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Licea-Claverie A., Petranovskii V., Fuentes S. // Catal. Today. 1998. V. 43. № 1–2. P. 117.
9. 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.
10. 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.
11. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327. [Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 5. P. 323.]
12. Amaya S.L., Alonso-Nunez G., Zepeda T.A., Fuentes S., Echavarría A. // Appl. Catal. B. 2014. V. 148–149. P. 221.
13. Amaya S.L., Alonso-Nunez G., Cruz-Reyes J., Fuentes S., Echavarría A. // Fuel. 2015. V. 139. P. 575.
14. Le Zh., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. // Catal. Commun. 2007. V. 8. P. 2232.
15. Yi Y., Zhang B., Jin X., Wang L., Williams C.T., Xiong G., Su D., Liang C. // J. Mol. Catal. A. 2011. V. 351. P. 120.
16. Panariti N., Bianco A.D., Piero G.D., Marchionna M. // Appl. Catal. A. 2004. V. 204. № 2. P. 203.
17. Jeon S.G., Na J.-G., Ko C.H., Lee K.B., Rho N.S., Park S.B. // Mater. Sci. Eng: B. 2011. V. 176. P. 606.
18. Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertonici F. // Catal. Today. 2010. V. 150. № 3–4. P. 207.
19. Zue D., Vrinat M., Nie H., Mauge F., Shi Y., Lacroix M., Li D. // Catal. Today. 2004. V. 93–95. P. 751.
20. Weitkamp A.W. // Adv. Catal. 1968. V. 18. P. 1.
21. Demirel B., Wiser W.H. // Fuel Processing Technology. 1997. V. 53. № 1–2. P. 157.
22. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 319. [Petrol. Chem. 2015. V. 55. № 6. P. 468.]