

УДК 544.478;665.658.2

ФОРМИРОВАНИЕ NiW-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ИЛИ СУСПЕНЗИЙ ПРЕКУРСОРА В УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ

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

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

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

E-mail: isizova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2015 г.

Получены обратные эмульсии (углеводородное сырье)/(раствор прекурсора в воде) для синтеза катализаторов гидрирования ароматических углеводородов. В качестве прекурсоров использовали водорастворимые соли $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выявлено, что оптимальным стабилизатором полученных эмульсий является неионогенное поверхностно-активное вещество СПАН-80. Полученные эмульсии проявили невысокую каталитическую активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, и было показано, что на активность систем в реакциях гидродеароматизации негативное влияние оказывает присутствие воды. Разработана методика получения суспензий твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье путем удаления воды из полученных обратных эмульсий. Исследована каталитическая активность полученных суспензий в реакциях гидрирования ароматических углеводородов на примере нафталина и 1- и 2-метилнафталинов. Показано, что каталитическая активность полученных суспензий превышает активность обратных эмульсий того же состава. Установлена необходимость дополнительного осернения сырья элементной серой для досульфидирования поверхности никель-вольфрамового катализатора. Также определено оптимальное мольное соотношение W : Ni равное 1 : 1.

Ключевые слова: обратные эмульсии, сульфидный никель-вольфрамовый катализатор, гидрирование ароматических углеводородов.

DOI: 10.7868/S0028242116020131

Благодаря исключительной устойчивости к действиям каталитических ядов, сульфиды переходных металлов [1], главным образом сульфиды вольфрама и молибдена, промотированные кобальтом или никелем, широко используются в реакциях гидроочистки, предполагающей очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей (сера, азот и кислород), а также насыщение водородом непредельных углеводородов и гидрирование ароматических соединений [2]. Использование разработанных в 80-е годы сульфидных Co(Ni)Mo(W) катализаторов гидрооблагораживания, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, перестало удовлетворять современным потребностям. Ужесточение экологических и экономических требований к качеству моторных топлив привело к созданию новых высокоэффективных катализаторов и структурной перестройке нефтеперерабатывающих комплексов, поскольку достижение необходимых показателей оказалось невозможным при использовании традиционных схем нефтепереработки и обычных катализаторов [3].

Высокая активность в реакциях гидроочистки массивных сульфидных катализаторов привлекла особое внимание исследователей [4], т.к. она существенно выше, чем у традиционных нанесенных катализаторов гидроочистки [5]. Зачастую ненанесенные сульфидные катализаторы получают *ex situ*, в то время как разложение прекурсоров *in situ* в реакционной среде позволяет обеспечить высокое содержание серы в конечном сульфидном катализаторе, а также обеспечивает получение стабильных высокодисперсных частиц нанометрового размера.

Для *in situ* формирования наночастиц в матрице тяжелого сырья чаще всего используется метод получения наноразмерных катализаторов из обратных эмульсий [6]. Методика получения катализатора из обратной эмульсии предусматривает смешение масляной фазы, водного раствора прекурсора и стабилизирующего агента ПАВ, с последующим разложением полученной эмульсии в условиях проведения каталитического эксперимента. Метод получения катализаторов наномет-

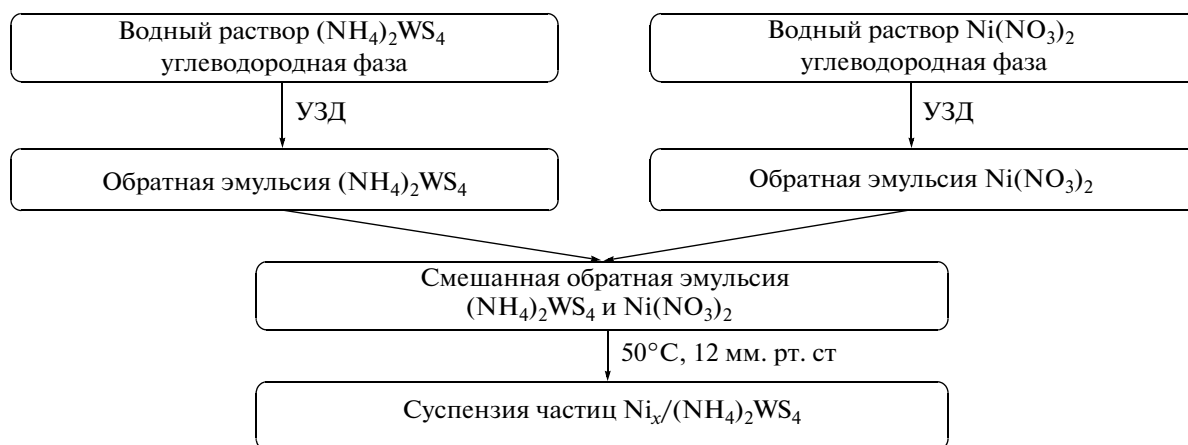


Рис. 1. Схема получения суспензий частиц $Ni_x/(NH_4)_2WS_4$ в углеводородном сырье, стабилизированных ПАВ.

рового размера с использованием обратных микроэмульсий успешно применяется для гидроконверсии и гидроочистки тяжелого углеводородного сырья [7, 8], однако данных по применению таких систем для гидрирования ароматических углеводородов немного.

В настоящей работе предложен метод *in situ* получения сульфидного никель-вольфрамового катализатора разложением обратных эмульсий (углеводородное сырье)/(раствор прекурсора в воде) или суспензий твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье для гидрирования ароматических углеводородов. Каталитические свойства в реакции гидрирования были исследованы на примере модельных систем (нафталина и метилнафталинов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тиовольфрамат аммония. Тиовольфрамат аммония $(NH_4)_2WS_4$ был приготовлен по методике, описанной в [9]. 10 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворили в 40 мл воды, добавили 15 мл соляной кислоты, перемешивали 10 мин до выпадения желтого осадка H_2WO_4 . Полученную кислоту H_2WO_4 отфильтровали, дважды промыли водой и упарили в печи на 1/3 массы при температуре $95^\circ C$. К H_2WO_4 добавили 60 мл концентрированного водного раствора аммиака. Через полученный раствор пропускали сероводород в течение 30 мин при $60^\circ C$, после чего образовавшийся зеленый осадок отфильтровали. Через полученный ярко-желтый раствор продолжали пропускать сероводород при температуре $60^\circ C$ в течение 8 ч. Затем полученную смесь охладил, оранжевый осадок $(NH_4)_2WS_4$ отфильтровали, промыли изопропанолом и диэтиловым эфиром.

Обратные эмульсии прекурсора. Были получены обратные эмульсии на основе водных растворов

$(NH_4)_2WS_4$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в углеводородном сырье, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве ПАВ использовали неионное маслорастворимое поверхностно-активное вещество сорбитанолеат СПАН-80.

Получение обратных эмульсий на основе водных растворов $(NH_4)_2WS_4$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ проводили в три стадии. На первой стадии получали обратную эмульсию на основе водного раствора $(NH_4)_2WS_4$. Для этого в раствор ПАВ в углеводородном сырье добавляли водный раствор $(NH_4)_2WS_4$ и диспергировали полученную смесь на лабораторном ультразвуковом диспергаторе ЛУЗД-1.5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 мин. На второй стадии получали обратную эмульсию на основе водного раствора $Ni(NO_3)_2$. Для этого в раствор ПАВ в углеводородном сырье добавляли водный раствор $Ni(NO_3)_2$ и диспергировали полученную смесь на диспергаторе ЛУЗД-1.5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 мин. Далее полученные эмульсии смешивали путем медленного прикапывания обратной эмульсии на основе водного раствора $Ni(NO_3)_2$ к обратной эмульсии на основе водного раствора $(NH_4)_2WS_4$ при интенсивном перемешивании и комнатной температуре.

Общее содержание воды во всех полученных обратных эмульсиях составляло 3.5 мас. %. Содержание СПАН-80 составляло 0.5–5.0 мас. %.

Суспензии твердых частиц $Ni_x/(NH_4)_2WS_4$ в углеводородном сырье, стабилизированные ПАВ, получали путем отгона воды из смешанных обратных эмульсий на основе водных растворов $(NH_4)_2WS_4$ и $Ni(NO_3)_2$ в углеводородном сырье, стабилизированных ПАВ (рис. 1). Удаление воды проводили на роторном испарителе при $50^\circ C$ и давлении 12 мм.рт.ст. в течение 10 мин.

Методика получения катализаторов путем разложения обратных эмульсий и суспензий прекурсора. Сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы были получены путем *in situ* разложения обратных эмульсий или суспензий прекурсоров в углеводородном сырье непосредственно в процессе проведения каталитического эксперимента. Образование катализатора происходило в процессе реакции гидрирования ароматических соединений при температуре 350 °С.

При приготовлении прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ взаимодействует с $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, образуя никель-тиовольфраматы комплекс аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{WS}_4$. Полученный комплекс разлагается в одну стадию, образуя сульфидные частицы Ni/WS_2 , активные в реакции гидрирования ароматических соединений.

Методы исследования полученных прекурсоров и катализаторов. Определение содержания вольфрама в полученном $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе "AAAnalyst 400". Анализ на С, Н, N и S был выполнен на приборе CHNS – OEA1108 Elemental Analyzer фирмы CarboErba. Средний диаметр агломератов частиц прекурсора $\text{Ni}/(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ в полученных эмульсиях и суспензиях определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern.

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 электроннограмм, систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображений в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа, энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (JED-2300). Фазовый состав полученных частиц исследовали по картинам электронной дифракции (просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100).

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полученных образцов проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра РН1-5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали немонахроматизированное $\text{Al K}\alpha$ излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 300 Вт. Порошки впрессовывались в In 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 в автоклаве. Каталитические эксперименты по гидрированию проводили в стальном авто-

клаве в атмосфере водорода при повышенном давлении и интенсивном перемешивании реакционной смеси. В стеклянный картридж автоклава помещали 2 мл обратной эмульсии или суспензии. Затем автоклав наполняли водородом до давления 50 атм и выдерживали при температуре 350 °С в течение 10 ч, мольное соотношение водород/субстрат составляло 60 моль/моль. Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой SPB®-1 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 30м × 0.25мм, газ-носитель гелий, деление потока 1 : 90). Обработку хроматограмм осуществляли с применением программы "NetChromWin".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Каталитические свойства. Выбор ПАВ для получения эмульсии с необходимыми характеристиками проводили на основе значения гидрофильно-липофильного баланса. Т.к. в качестве углеводородной фазы использовали 10%-ные растворы ароматических соединений в *n*-гексадекане, в качестве ПАВ выбрали неионное маслорастворимое вещество сорбитан моноолеат СПАН-80, гидрофильно-липофильный баланс которого составляет 4.3 [10], ввиду чего он проявляет способность к образованию и стабилизации обратных эмульсий.

Для определения оптимального содержания ПАВ в углеводородном сырье методом динамического рассеяния света был определен средний диаметр капель водного раствора прекурсора в полученных обратных эмульсиях и агломератов твердых частиц прекурсора $\text{Ni}_x/(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ в суспензиях (рис. 2). В качестве углеводородной среды использовали *n*-гексадекан. Увеличение концентрации ПАВ приводит к уменьшению капель воды в обратных эмульсиях, что влияет на размер твердых частиц в получаемых суспензиях. При увеличении содержания ПАВ диаметр твердых частиц прекурсора уменьшается, однако средний диаметр капель водного раствора прекурсора во всех случаях несколько ниже диаметра агломератов твердых частиц прекурсора в суспензиях того же состава. При достижении оптимального значения концентрации СПАН-80 (2.5 мас. %) увеличение концентрации ПАВ не приводит к улучшению стабильности эмульсии и образованию капель более мелкого размера.

Для каталитических экспериментов были выбраны обратные эмульсии и суспензии, содержащие 5 мас. % СПАН-80, обеспечивающие высокую стабильность получаемых коллоидных систем. При этой концентрации СПАН-80 средний диаметр капель в обратных эмульсиях составляет

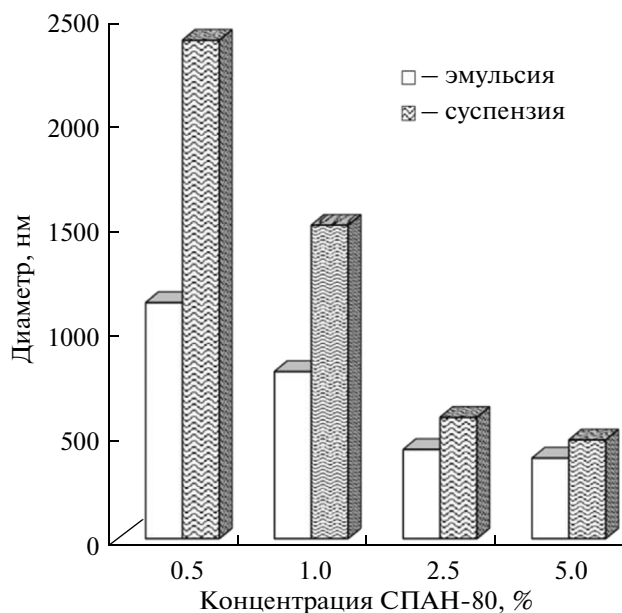


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра агломератов частиц прекурсора $Ni_x/(NH_4)_2WS_4$ в обратных эмульсиях и суспензиях от концентрации СПАН-80.

385 нм, а средний диаметр агломератов твердых частиц прекурсора – 473 нм.

На активность катализаторов, получаемых путем разложения эмульсий и суспензий водорастворимого прекурсора в углеводородном сырье, могут влиять различные факторы, например, природа и концентрация ПАВ в углеводородном сырье. Для подбора оптимального состава, активность катализаторов, полученных *in situ* путем разложения обратных эмульсий и суспензий прекурсора исследовали в реакции гидрирования ароматических углеводородов на примере модельных систем: 10%-ных растворов нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина в *n*-гексадекане. В первую очередь было проведено сравнение активностей NiWS частиц, полученных путем разложения эмульсии (содержащей 3.5 мас. % воды в своем составе) или суспензии, полученной из эмульсии того же состава путем удаления воды на роторном испарителе при температуре 50°C и давлении 12 мм. рт. ст (рис. 3), для исследования было выбрано мольное соотношение W : Ni равное 1 : 1.

Катализатор, полученный путем разложения обратных эмульсии водного раствора прекурсора в углеводородном сырье, не проявил высокой активности в реакциях гидрирования всех рассмотренных субстратов (рис. 3). В работе [11] было показано, что на активность сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов в реакциях гидрирования ароматических углеводородов негативное влияние оказывает вода. После удаления воды из эмульсий были получены суспензии твердых частиц прекур-

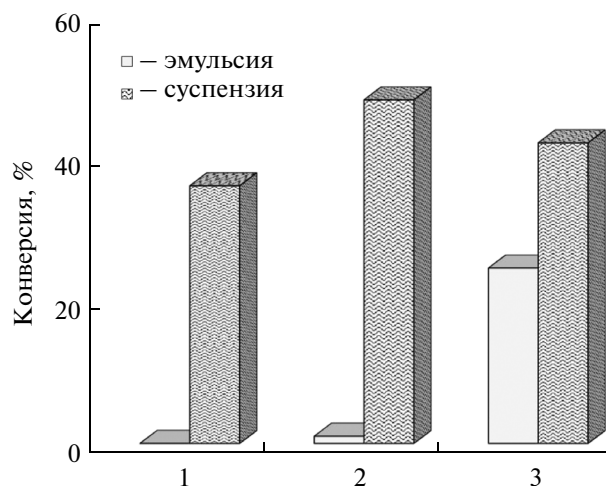


Рис. 3. Сравнение конверсии ароматических углеводородов при использовании суспензии или обратной эмульсии частиц прекурсора в углеводородном сырье: 1 – нафталин, 2 – 1-метилнафталина, 3 – 2-метилнафталин. Условия реакции: $T = 350^\circ C$, $P_{H_2} = 5.0$ МПа, $t = 10$ ч, субстрат : W = 105.3 : 1 моль/моль, W : Ni = 1 : 1 моль/моль, концентрация СПАН-80 5 мас. %.

сора в углеводородном сырье, которые проявили более высокую активность в реакции гидрирования ароматических углеводородов. Так, при получении катализатора *in situ* путем разложения суспензий частиц прекурсора, конверсии нафталина и 1-метилнафталина увеличились более чем в 35 раз, и достигли 36% и 48%, соответственно, конверсия 2-метилнафталина также увеличилась и достигла 42% (рис. 3). Полученные данные подтверждают ранее сделанные выводы о негативном влиянии воды на активность сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов, присутствие которой в углеводородном сырье приводит к уменьшению степени промотирования атомами Ni фазы WS_2 , снижению стабильности NiWS фазы и получению катализатора с менее сульфидированной поверхностью за счет замены атомов серы на атомы кислорода в составе тио-прекурсора.

Замена атомов серы на атомы кислорода может также происходить при разложении суспензии прекурсора в присутствии высоких концентраций ПАВ в отсутствие дополнительных серосодержащих соединений. На рис. 4 представлена зависимость конверсии ароматических углеводородов от концентрации поверхностно-активного вещества СПАН-80, при получении катализатора путем *in situ* разложения суспензий твердых частиц прекурсора в отсутствие осерняющего агента.

Увеличение концентрации ПАВ приводит к снижению каталитической активности используемых систем, конверсия всех используемых субстратов уменьшается, так при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества от

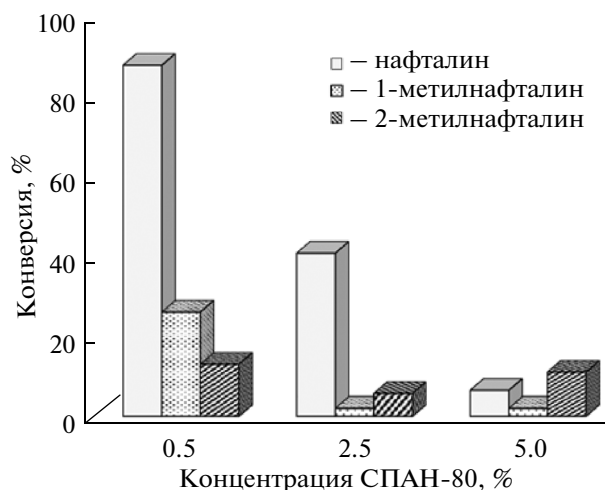


Рис. 4. Зависимость конверсии ароматических углеводородов от концентрации поверхностно-активного вещества. Условия реакции: $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, $t = 10$ ч, субстрат: $W = 105.3 : 1$ моль/моль, $W : \text{Ni} = 1 : 1$ моль/моль, без добавления осерняющего агента.

0.5 до 5.0 мас. % конверсия нафталина снижается с 87% до 6%. Устранение негативного влияния увеличения концентрации ПАВ может быть достигнуто введением серосодержащих соединений в используемое сырье для осернения поверхности катализатора. Дополнительное осернение сырья осуществлялось путем добавления 2.5 мас. % элементной серы. В качестве модельного сырья использовали 10%-ный раствор нафталина в бензоле. Конверсия нафталина значительно увеличивается при дополнительном осернении сырья как в случае использования обратных эмульсий водного раствора прекурсора, так и при использовании суспензий твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье. Каталитическая активность при использовании обратных эмульсий ниже, конверсия нафталина не превышает 45%. При использовании катализатора, полученного путем разложения суспензии твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье, каталитическая активность существенно увеличивается при дополнительном осернении сырья. Конверсия нафталина достигает 98%, основным продуктом реакции является тетралин, декалинов в системе образуется порядка 20% (стереоизомерные *цис*- и *транс*-формы), соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1 : 2.8.

Промотирующий эффект атомов Ni и Co находится в прямой зависимости от количества добавляемого промотора к сульфидам Mo или W. Увеличение содержания атомов промотора выше оптимального значения приводит к снижению его каталитической активности в реакциях гидроочистки за счет формирования отдельной массивной фазы NiS, блокирующей промотированные ак-

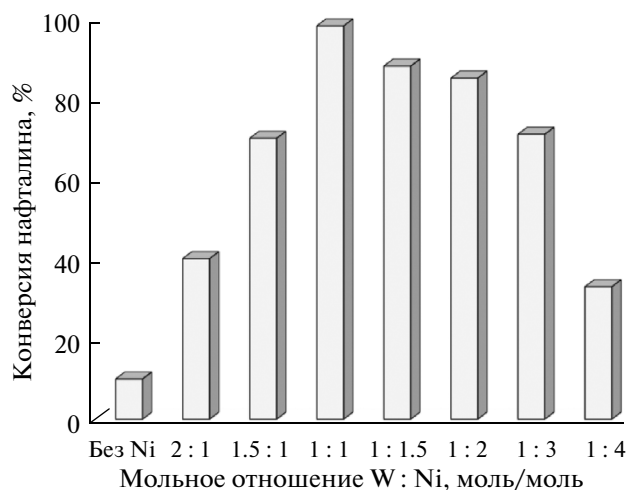


Рис. 5. Зависимость конверсии нафталина от мольного соотношения $W : \text{Ni}$. Условия реакции: $T = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа, $t = 10$ ч, субстрат: $W = 05.3 : 1$ моль/моль, концентрация СПАН-80 5 мас. %.

тивные центры на поверхности катализатора [12, 13]. Исходя из изложенного, представляло интерес исследовать влияние отношения $W : \text{Ni}$ на каталитическую активность получаемых материалов. На рис. 5 представлена зависимость конверсии нафталина от мольного соотношения вольфрама к никелю в суспензии твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье. Выявление оптимального отношения проводили при дополнительном осернении сырья элементной серой и концентрации СПАН-80 5 мас. %.

Было показано, что катализатор, полученный при разложении суспензии, не содержащей никеля, проявляет невысокую каталитическую активность, конверсия нафталина не превышает 10%. Добавление никеля в качестве промотора приводит к существенному увеличению каталитической активности изучаемых систем, оптимальное мольное соотношение $W : \text{Ni}$ составляет 1 : 1. В этом случае конверсия нафталина составляет 98%, селективность по декалинам достигает 18%, соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1 : 2.8. Дальнейшее увеличение концентрации нитрата никеля приводит к снижению конверсии нафталина, и при мольном отношении $W : \text{Ni} = 1 : 4$, конверсия нафталина составляет не более 35%.

Характеристика катализатора, полученного *in situ* в углеводородном сырье путем разложения суспензии прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{WS}_4$. Катализатор полученный путем *in situ* разложения суспензий твердых частиц прекурсора в углеводородном сырье, дополнительно осерненным 2.5 мас. % элементной серы, стабилизированных СПАН-80 (концентрация в углеводородном сырье составляет 5 мас. %), проявил наиболее высокую каталитическую активность в реакции гидрирования

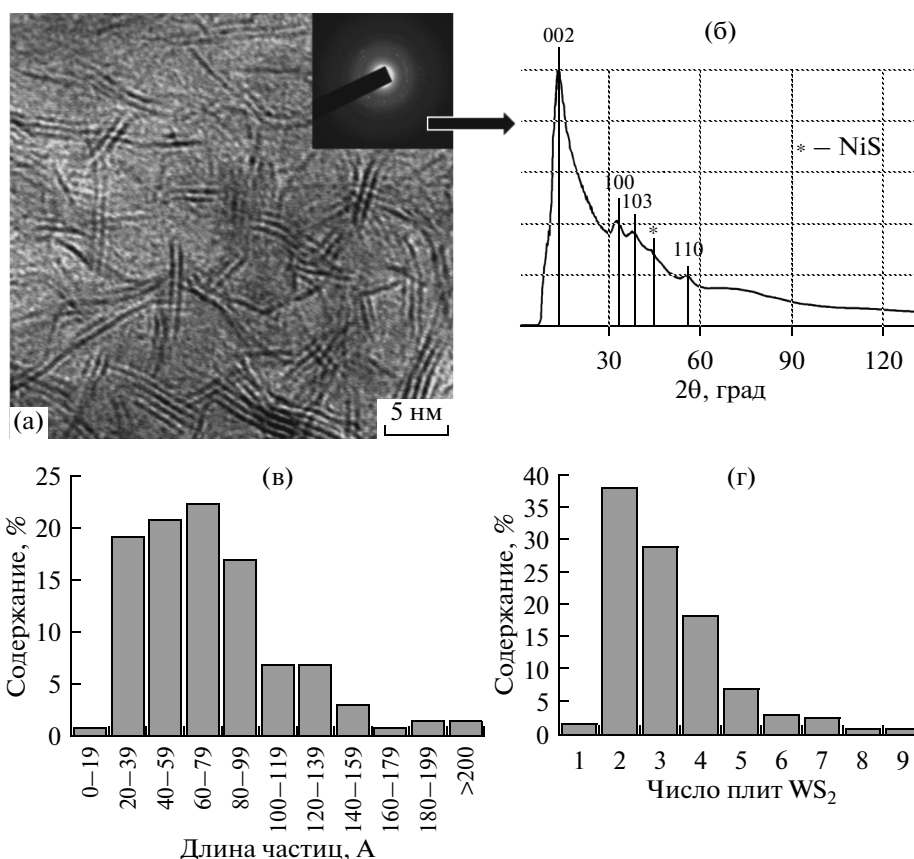


Рис. 6. Микрофотография полученного NiWS катализатора (а), электронная дифракция (б), распределение сульфидных частиц по их длине (в) и по количеству слоев в мультислойных агломератах (г).

ароматических углеводородов. Мольное соотношение W : Ni составляло 1 : 1.

Структура и морфология полученных *in situ* NiWS частиц была исследована методом ПЭМ ВР. На рис. 6 (а) представлены типичные ПЭМ-снимки для полученных катализаторов. На полученных ПЭМ-снимках наблюдается характерная слоистая структура образующейся фазы, которая представляет собой нанопластины WS₂, объединенные в агломераты (500–1000 нм). Так же на микрофотографиях наблюдаются тонкие линии (межплоскостное расстояние 2.85 Å), свидетельствующие о присутствии фазы сульфида никеля NiS.

Фазовый состав полученных NiWS частиц был оценен по картинам электронной дифракции (рис. 6 (б)). Анализ картин электронной дифракции показал, что полученные рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для (002), (100), (103) и (110) плоскостей гексагональной фазы дисульфида вольфрама. Высокая интенсивность рефлекса, характерного (002) плоскости ($2\theta = 14^\circ$) свидетельствует о вертикальной упорядоченности кристаллитов WS₂, что предполагает мультислойную упаковку одиночных слоев WS₂ вдоль оси *c* [14]. 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 NiWS фазы [15].

При статистической оценке размерных характеристик более 300 частиц активного компонента на различных ПЭМ-снимках было получено распределение сульфидных частиц по их длине (рис. 6в) и количеству слоев в мультислойных агломератах (рис. 6г). Средняя длина активного компонента составляет 6.1 нм, среднее число слоев — 1.9. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование ПАВ при получении NiWS катализатора приводит к формированию частиц с небольшим числом слоев в мультислойном агломерате, но с широким распределением по длине слоев.

Элементный состав полученного катализатора, определенный методом РФЭС (С — 40.9%, W — 6.1%, Ni — 5.6%, S 19.7%, O — 25.6%, N 2.1%), свидетельствует о наличии карбидной фазы на поверхности катализатора, несмотря на отсутствие атомов углерода в прекурсор $Ni/(NH_4)_2WS_4$. Подобные результаты были показаны в ряде работ [16,

Данные РФЭС для W4f уровня, Ni2p уровня, S2p уровня катализаторов

Элемент	Энергия связи, эВ		Массовая доля, %	Состояние
W4f	4f _{7/2}	32.3	56.3	WS ₂
	4f _{5/2}	34.3		
	4f _{7/2}	33.5	16.0	WO _x S _y
	4f _{5/2}	35.3		
	4f _{7/2}	36.1	27.7	WO ₃
	4f _{5/2}	38.0		
Ni2p	2p _{3/2}	852.6	27.0	NiS
	2p _{1/2}	869.8		
	2p _{3/2}	853.7	15.5	NiWS
	2p _{1/2}	870.9		
Ni2p	2p _{3/2}	856.2	57.5	NiO
	2p _{1/2}	873.6		
S2p	2p _{3/2}	161.8	42.9	S ²⁻
	2p _{3/2}	163.1	38.9	(O ₂ S) ⁶⁻
	2p _{3/2}	168.4	18.1	(SO ₄) ²⁻

17], при *in situ* получении CoMo и NiMoW катализаторов разложением прекурсоров Co/(NH₄)₄MoS₄ и Ni/(NH₄)₄MoWS₈, не содержащих в своем составе углерода.

Большее содержание атомов кислорода на поверхности для катализатора, полученного путем разложения суспензии твердых частиц в углеводородном сырье, может свидетельствовать о недостаточной степени сульфидирования поверхности катализатора за счет замены атомов серы атомами кислорода в тио-прекурсор при его растворении в воде и контакте с кислородсодержащим ПАВ.

Для определения доли отдельных валентных форм элементов была проведена деконволюция W4f, Ni2p и S2p уровней. Массовые отношения полученных фаз и значения энергий связи приведены в табл. 1. Указанные значения энергий связи согласуются с литературными данными [18, 19].

В изученном катализаторе вольфрам находится в трех формах: сульфидной, окисульфидной и оксидной. Большая часть вольфрама на поверхности находится в сульфидном окружении (56%), однако отмечено значительное содержание вольфрама в окружении кислорода. На поверхности катализатора никель также находится как в сульфидном, так и в кислородном окружении. Почти треть никеля находится в сульфидной форме, ≈15% никеля входит в состав сложного сульфида NiWS, где атомы Ni находятся в окружении атомов вольфрама.

Деконволюция S2p уровня показала, что сера находится в трех состояниях: S²⁻, в виде окисульфида и в виде сульфата. Сера на поверхности катализатора содержится, в основном, в виде сульфида (42.9%). Содержание серы в степени окисления +6 достигает 18.1%.

Таким образом, в работе путем *in situ* разложения обратных эмульсий водного раствора прекурсора и суспензий твердых частиц прекурсора (NH₄)₂Ni_xWS₄ в углеводородном сырье впервые получен сульфидный NiW катализатор, подобран оптимальный состав и условия проведения каталитического эксперимента. Показано, что каталитическая активность полученных суспензий превышает активность обратных эмульсий того же состава. Установлена необходимость дополнительного осернения сырья элементной серой для досульфидирования поверхности никель-вольфрамового катализатора, а также определено оптимальное мольное соотношение W : Ni равное 1 : 1. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что частицы NiWS катализатора представляют собой наноразмерные пластинки WS₂, промотированные Ni, объединенные в мультислойные агломераты. Среднее число слоев в мультислойной упаковке составляет 1.9, средняя длина NiWS частиц – 6.1 нм. Полученный катализатор проявляет высокую активность в реакциях селективного гидрирования ароматических углеводородов, что было показано на примере гидрирования нафталина и метилнафталинов.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chianelli R.R., Daage M. // *Advances in Catalysis*. 1994. V. 40. P. 177.
2. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Н.: изд-во Гео, 2007. 206 с.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. // *Российский химический журнал*. 2008. Т. 52. № 4. С. 41.
4. Yi Y., Jin X., Wang L., Zhang Q., Xiong G., Liang C. // *Catal. Today*. 2011. V. 175. P. 460.
5. Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I., Fuentes S. // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. P. 1317.
6. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. P. 327.
7. Capek I. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004. V. 110. P. 49.
8. Pereira P., Marzin R., Zacarias L., Cordova J. Carrazza J., Marino M. // U.S. 5885441 (1999) (to Intevap, S.A).
9. McDonald W., Friesen G.D., Rosenhein L.D., Newton W.E. // *Inorg. Chim. Acta*. 1983. V. 72. P. 205.
10. Gacek M.M., Berg J.C. // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 449. P. 192.
11. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 4. С. 319. [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 6. P. 470.]
12. Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. *Hydrotreating Catalysts: Science and Technology*. B.: Springer, 1996. 269 p.
13. Gajardo P., Mathieux A., Grange P., Delmon B. // *Applied Catal. A: General*. 1982. V. 3. P. 347.
14. 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.
15. Le Z., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 24.
16. Nava H., Ornelas C., Aguilar A., Berhault G., Fuentes S., Alonso G. // *Catal. Letters*. 2003. V. 86. P. 257.
17. Nava H., Pedraza F., Alonso G. // *Catal. Letters*. 2005. V. 99. P. 65.
18. Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertonici F.P.A. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. № 34. P. 207.
19. Zuo D., Vrinat M., Nie H., Mauge F., Shi Y., Lacroix M., Li D. // *Catal. Today*. 2004. V. 9395. P. 751.