

УДК 544.478,665.658.2

ГИДРИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА НА НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ *IN SITU* ИЗ ЭМУЛЬСИЙ ДМСО–УГЛЕВОДОРОДНАЯ СРЕДА

© 2017 г. И. А. Сизова^{1,*}, С. В. Антонов¹, 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 08.09.2016 г.

Впервые исследован метод получения *in situ* ненанесенных сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов гидродеароматизации разложением неводных эмульсий растворов различных прекурсоров в диметилсульфоксиде (ДМСО) в углеводородной среде, стабилизированных поверхностно-активным веществом СПАН-80. В качестве прекурсоров использовали тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и никель-тиовольфрамат 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$. В качестве источника никеля был выбран гексагидрат нитрата никеля. Полученные никель-вольфрамовые катализаторы были охарактеризованы методами ПЭМ и РФЭС. Каталитическая активность полученных *in situ* Ni–W-частиц исследована в реакции гидрирования нафталина в температурном диапазоне 350–400°C и давлении водорода 5.0 МПа.

Ключевые слова: никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, гидродеароматизация, синтез катализаторов *in situ*, неводные эмульсии, ДМСО.

DOI: 10.7868/S0028242117010129

В последние годы особое внимание исследователей привлекают массивные сульфидные катализаторы [1], обладающие существенно более высокой активностью в реакциях гидроочистки и гидрокрекинга по сравнению с традиционными сульфидными катализаторами на носителе [2]. Получение таких катализаторов *in situ* (т.е. непосредственно в реакционной среде), позволяет создавать системы, содержащие стабильные высокодисперсные частицы с высоким содержанием серы в конечном сульфидном катализаторе с размером частиц от 50 до 500 нм [3–6]. Один из наиболее распространенных методов синтеза таких систем предполагает использование обратных эмульсий типа вода–масло с растворенными в воде предшественниками активных компонентов [7]. Методика получения катализатора из обратной эмульсии предусматривает смешение масляной фазы, водного раствора прекурсора и стабилизирующего агента с последующим разложением полученной эмульсии в условиях проведения каталитического эксперимента. Метод получения катализаторов нанометрового размера с использованием обратных микроэмульсий успешно применяется для гидроконверсии и гидропревращений тяжелого углеводородного сырья [8, 9], гидрирования ароматических соединений [10].

В ряде работ было показано, что наличие воды в углеводородном сырье приводит к снижению каталитической активности сульфидных материа-

лов в реакциях как гидрообессеривания, так и гидрирования ароматических углеводородов [10–12]. Особенно такое снижение характерно в случае использования обратных эмульсий тиосолей прекурсоров, содержащих ионы типа $[\text{MS}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$). Для получения эффективных катализаторов в этом случае необходимо дополнительное длительное сульфидирование, которое может приводить к агломерации и росту частиц. Замена части кислорода в полярной фазе обратной эмульсии на серу за счет введения серосодержащего полярного растворителя для таких систем может приводить к существенному увеличению активности. В данной работе в качестве такой среды для получения катализатора гидрирования ароматических углеводородов использовался ДМСО, который обеспечивает достижение высоких концентраций прекурсоров в полярной фазе и характеризуется высокой сульфидирующей активностью [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза. В качестве исходных материалов без дополнительной очистки в работе были использованы следующие реактивы: никель азотнокислый 6-водный (ч. д. а., Реахим) нафталин (99%, Acros), *n*-гексадекан (ч., Химмед), поверхностно-активное вещество СПАН-80 (Sigma), диметилсульфоксид (ДМСО, х. ч., Компонент-реактив), диметилдисульфид (ДМДС, ч., Компонент-реактив).

Тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ был получен по методике, описанной в [14], методика синтеза никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$ описана в работе [15].

Эмульсии на основе тиовольфрамата аммония и нитрата никеля. Получение эмульсий на основе растворов тиовольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО проводили в три стадии. На первой стадии получали эмульсию на основе раствора тиовольфрамата аммония в ДМСО. Для этого, в раствор ПАВ в углеводородном сырье добавляли раствор тиовольфрамата аммония в ДМСО и диспергировали полученную смесь на лабораторном ультразвуковом диспергаторе ЛУЗД-1,5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2-х мин. На второй стадии получали эмульсию на основе раствора нитрата никеля в ДМСО. Для этого, в раствор ПАВ в углеводородном сырье добавляли раствор нитрата никеля в ДМСО и диспергировали полученную смесь на том же ультразвуковом диспергаторе ЛУЗД-1,5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2-х мин. На заключительной стадии полученные эмульсии смешивали путем медленного прикапывания эмульсии на основе раствора нитрата никеля в ДМСО к обратной эмульсии на основе раствора тиовольфрамата аммония в ДМСО при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Мольное отношение $\text{W} : \text{Ni}$ составляло 1 : 1.

Эмульсии на основе никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния. Получение эмульсий на основе раствора никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$ в ДМСО проводили в одну стадию. Для этого в раствор ПАВ в углеводородном сырье добавляли раствор никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния в ДМСО и диспергировали полученную смесь на лабораторном ультразвуковом диспергаторе ЛУЗД-1,5 при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2-х мин.

В качестве ПАВ использовали неионное масло-растворимое вещество сорбитанолеат СПАН-80, содержание которого во всех полученных эмульсиях составляло 5.0 мас. %.

В качестве углеводородной среды использовали 10%-ный раствор нафталина в *n*-гексадекане. Во всех случаях в углеводородное сырье в качестве осерняющего агента дополнительно добавляли ДМДС, в количестве 2.5 мас. % по отношению к общей массе сырья в перерасчете на серу.

Методика проведения каталитических экспериментов. В стальной автоклав, снабженный стеклянным картриджом, помещали 2 мл полученной эмульсии, после чего автоклав герметизировали и наполняли водородом до давления 5.0 МПа. Реакцию вели в течение 5–10 ч при температуре 350–400°C и интенсивном перемешивании.

Мольные соотношения водород/субстрат составляли 60/1, нафталин/W – 105/1.

Методы исследования полученных катализаторов и продуктов реакции. Структуру и морфологию полученных *in situ* твердых образцов катализаторов исследовали на аналитическом электронном микроскопе JEM-2100 фирмы JEOL. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полученных образцов проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI-5500 ESCA фирмы Physical Electronics, как это описано в работе [12].

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ продуктов гидрирования нафталина проводили на хроматографе Кристал-Люкс 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” по изменению относительных площадей (в %) пиков субстрата и продуктов реакции.

Конверсию нафталина рассчитывали как степень превращения исходного ароматического соединения в тетралин и декалины. Селективность продуктов реакции рассчитывали как отношение массы *i*-го продукта к общей массе образовавшихся продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства. Выбор в качестве стабилизатора для эмульсий СПАН-80 и его содержания (5.0 мас. %) был сделан на основании ранее полученных данных, приведенных в работе [10]. Также ранее в работах [10, 16] было показано, что использование ДМСО при получении Ni–W-катализаторов *in situ* требует введения дополнительного осерняющего агента в углеводородное сырье. Поэтому во всех каталитических экспериментах в сырье дополнительно вводили ДМДС (2.5 мас. %). В качестве прекурсоров использовали тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$

Увеличение концентрации ДМСО в сырье может приводить к нежелательной замене атомов серы на атомы кислорода на поверхности катализатора, формирующегося *in situ*. На примере катализатора, полученного разложением $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$ показано (табл. 1), что увеличение содержания ДМСО с 0.07 до 0.3 мас. % приводило к снижению конверсии нафталина с 78 до 62%, дальнейший рост концентрации ДМСО вел к резкому падению конверсии.

Поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана минимальная концентрация ДМСО в углеводородной среде (0.3 мас. %). Эта концентрация была достаточна для растворения солей пре-

Таблица 1. Влияние содержания ДМСО на конверсию нафталина и селективность по продуктам реакции

Содержание ДМСО, мас. %	Селективность, %		Конверсия нафталина, %
	декалин	тетралин	
0.07	3.0	97.0	78
0.3	2.5	97.5	62
0.45	1.5	98.5	30

Условия реакции: 350°C, 5.0 МПа H₂, 10 ч, W/нафталин = 1/105

курсоров в количестве, соответствующем отношению нафталина к вольфраму 105 к 1.

При температуре 350°C конверсия нафталина при использовании в качестве прекурсоров тиовольфрамата аммония и нитрата никеля значительно уступает конверсии нафталина, полученной при использовании никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния (40% против 62%). Увеличение температуры проведения реакции приводит к увеличению конверсии нафталина при использовании эмульсий на основе как тиовольфрамата аммония, так и никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния (рис. 1). При более высоких температурах (370–400°C) использование тиовольфрамата аммония позволяет достигать лучших значений конверсии нафталина по сравнению с [BMPip]₂Ni[WS₄]₂. Наилучшие результаты в обоих случаях достигаются при температуре 380–390°C, конверсия нафталина составляет при этом 100 и 93% для тиовольфрамата аммония и [BMPip]₂Ni[WS₄]₂, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры до 400°C приводит к снижению конверсии нафталина, что

совпадает с результатами, полученными для сульфидных Ni–W, синтезированных *in situ* [17].

Также стоит отметить существенные отличия в селективности по продуктам реакции, полученные для разных систем прекурсоров (рис. 2). Увеличение температуры проведения процесса приводит к увеличению доли декалинов в продуктах реакции для обеих систем прекурсоров. Однако, при использовании эмульсии на основе [BMPip]₂Ni[WS₄]₂, во всем температурном диапазоне основным продуктом реакции является тетралин, выход декалинов не превышает 10%. В этом случае соотношение стереоизомерных *цис*- и *транс*-декалинов составляет 1/2.8. При использовании эмульсий на основе тиовольфрамата аммония и нитрата никеля, выход декалинов заметно выше, и при оптимальной температуре 380°C достигает 82%. В этом случае соотношение *цис*- и *транс*-декалинов существенно отличается и составляет 1/7.8.

Такие существенные различия в каталитической активности могут быть объяснены различной морфологией и составом поверхности формирующихся *in situ* Ni–W-частиц, что было показано методами просвечивающей электронной

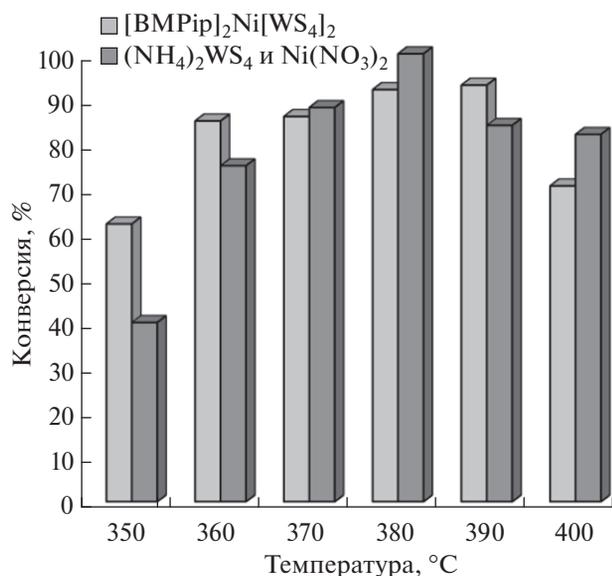


Рис. 1. Зависимость конверсии нафталина от температуры при использовании разных прекурсоров (условия реакции: 5.0 МПа H₂, 10 ч, ДМСО 0.3 мас. %).

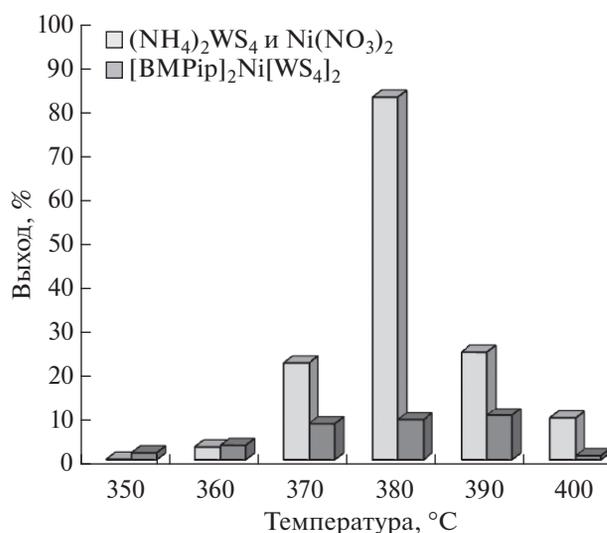


Рис. 2. Зависимость выхода декалинов от температуры при использовании разных прекурсоров (условия реакции: 5.0 МПа H₂, 10 ч, ДМСО 0.3 мас. %).

Таблица 2. Элементный состав поверхности полученных катализаторов

Прекурсор	Атомные концентрации, %				
	C	W	Ni	S	O
$[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$	63.1	4.3	0.3	7.8	23.2
$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	63.4	4.8	0.4	11.7	17.9

микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

На микрофотографиях обоих полученных катализаторов (рис. 3) наблюдается типичная слоистая структура образующейся фазы, которая представляет собой нанопластинки WS_2 , объединенные в агломераты. При использовании эмульсии на основе $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наблюдается формирование коротких разупорядоченных частиц (рис. 3а). Высокая степень разупорядоченности полученных частиц не позволяет оценить их среднюю длину, однако на снимках хорошо видно, что число слоев в мультислойных агломератах в среднем составляет от 1 до 3.

Несколько другая картина наблюдается при формировании Ni–W-частиц разложением раствора $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$ в ДМСО. В данном случае происходит образование упорядоченных крупных кристаллитов, содержащих до 400–500 слоев (рис. 3б), а длина одного кристаллита может достигать 500 нм. В результате число активных центров гидрирования, расположенных на углах и ребрах кристаллитов дисульфида вольфрама [18] оказывается существенно меньше, чем при формировании разупорядоченных частиц, что и приводит к снижению его активности в реакции гидрирования нафталина.

Элементный состав поверхности катализаторов по данным РФЭС приведен в табл. 2. На поверхности полученных образцов присутствуют элементы W, Ni, C, S и O. Полученные данные свидетельствуют о наличии карбидной фазы на поверхности обоих катализаторов, несмотря на отсутствие атомов углерода в прекурсоре $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$. Подобные результаты были показаны в ряде работ [19, 20], при *in situ* получении Co–Mo- и Ni–Mo–W-катализаторов разложением прекурсоров $\text{Co}/(\text{NH}_4)_4\text{MoS}_4$ и $\text{Ni}/(\text{NH}_4)_4\text{MoWS}_8$, не содержащих в своем составе углерода.

Более высокое атомное отношение W/S для катализатора, полученного разложением эмульсии на основе $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}[\text{WS}_4]_2$, говорит об удалении атомов серы с его поверхности и замене их на атомы кислорода, о чем свидетельствует также более низкое отношение W/O. Для обоих катализаторов наблюдается низкое содержание никеля на поверхности, что может свидетельствовать о преимущественном расположении атомов никеля между слоями дисульфида вольфрама и делает невозможным детальное изучение валентного состояния Ni на поверхности образцов.

Валентные состояния вольфрама и серы на поверхности образцов приведены в табл. 3. Найденные значения энергий связи согласуются с литературными данными [21, 22].

На поверхности катализатора, полученного разложением эмульсии на основе тиовольфрамата аммония и нитрата никеля, вольфрам находится преимущественно в сульфидной и окисульфидной форме (46.7 и 36.5% соответственно). Для катализатора, полученного разложением $[\text{BMPip}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ доля сульфидной формы на поверхности существенно ниже (36.2%), и почти 50% приходится на WO_3 . Низкая степень сульфидирования поверхности данного катализатора подтверждается данными, полученными при деconvолуции $S2p$ уровня. 54.1% серы на поверхно-

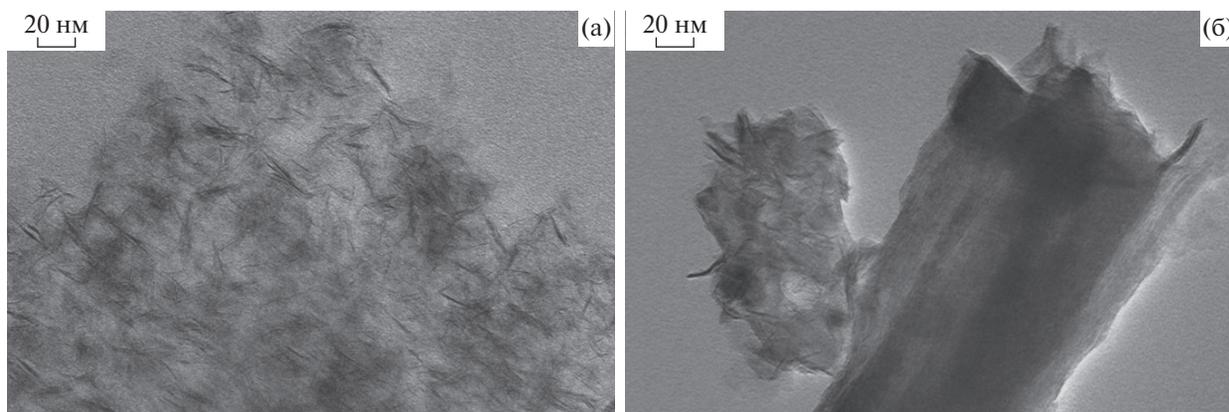


Рис. 3. Микрофотографии Ni–W–S-катализаторов, полученных *in situ*, при использовании в качестве прекурсоров тиовольфрамата аммония и нитрата никеля (а) и никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния (б).

Таблица 3. Данные РФЭС для W4f уровня и S2p уровня полученных катализаторов

Элемент		Прекурсор				Состояние
		[BMPip] ₂ Ni(WS ₄) ₂		(NH ₄) ₂ WS ₄ и Ni(NO ₃) ₂		
		энергия связи, эВ	мас. доля, %	энергия связи, эВ	мас. доля, %	
W4f	4f _{7/2}	32.7	36.2	32.6	46.7	WS ₂
	4f _{5/2}	34.8		34.7		
	4f _{7/2}	33.1	14.1	33.0	36.5	WO _x S _y
	4f _{5/2}	35.3		35.1		
	4f _{7/2}	36.2	49.7	35.9	16.8	WO ₃
	4f _{5/2}	38.3		38.5		
S2p	2p _{3/2}	162.3	45.9	162.4	67.7	S ²⁻
	2p _{3/2}	163.5	42.6	163.6	32.3	(O ₂ S) ⁶⁻
	2p _{3/2}	169.4	11.5	—	—	(SO ₄) ²⁻

сти находится в виде оксисульфида и сульфата, в то время как при использовании в качестве прекурсоров (NH₄)₂WS₄ и Ni(NO₃)₂ формируется катализатор, на поверхности которого сера в степени окисления +6 отсутствует, а серы в виде сульфида на поверхности более 65%.

Таким образом, можно сделать вывод, что разложение [BMPip]₂Ni(WS₄)₂ в ДМСО приводит к формированию катализатора с недостаточной степенью сульфидирования поверхности. Более того, в этом случае происходит формирование очень крупных кристаллитов дисульфида вольфрама, что в совокупности приводит к уменьшению активных в гидрировании краевых и реберных каталитических центров, в следствие чего активность данного катализатора в реакции гидрирования нафталина значительно уступает активности катализатора, полученного разложением (NH₄)₂WS₄ и Ni(NO₃)₂ в ДМСО. При использовании катализатора, полученного разложением эмульсии на основе растворов (NH₄)₂WS₄ и Ni(NO₃)₂ в ДМСО образуется катализатор с достаточной степенью сульфидирования поверхности и формируются мелкие разупорядоченные частицы. Оптимальной температурой проведения процесса гидрирования нафталина в этом случае является 380°C, при этом конверсия нафталина составляет 100% с выходом декалинов 82%.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (соглашение № 15-13-00123).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yi Y., Jin X., Wang L., Zhang Q., Xiong G., Liang C. // Catal. Today. 2011. V. 175. P. 460.
2. Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I., Fuentes S. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 1317.
3. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1].
4. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
5. Zdrzil M. // Catal. Today. 1988. V. 3. P. 269. (3)
6. Wilkinson K., Merchan M.D., Vasudevan P.T. // J. Catal. 1997. V. 171. P. 325.
7. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. V. 54. № 5. P. 327. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323]
8. Capek I. // Advances in Colloid and Interface Science. 2004. V. 110. P. 49.
9. Pereira P., Marzin R., Zacarias L., Cordova J., Carrazza J., Marino M. // Patent US. 5 885 441.1999 (to Intevep, S.A).
10. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 150. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 2. P. 131]
11. Badawi M., Paul J.F., Cristol S., Payen E., Romero Y., Richard F., Brunet S., Lambert D., Portier X., Popov A., Kondratieva E., Goupil J.M., Fallah J.El., Gilson J.P., Mariey L., Travert A., Maugé F. // J. Catal. 2011. V. 282. P. 155.
12. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 319. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 468.]
13. Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. John Wiley & Sons. 2011. 528 p.
14. McDonald W., Friesen G.D., Rosenhein L.D., Newton W.E. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 72. P. 205.

15. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л., Синикова Н.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 41. [Petrol. Chem. 2015. V. 55. № 1. P. 38].
16. Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 52. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 44].
17. Сизова И.А., Куликов А.Б., Золотухина А.В., Сердюков С.И., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 2. (в печати)
18. Scott C.E., Perez-Zurita M.J., Carbognani L.A., Molero H., Vitale G., Guzmán H.J., Pereira-Almao P. // Catal. Today. 2015. V. 250. P. 21.
19. Nava H., Ornelas C., Aguilar A., Berhault G., Fuentes S., Alonso G. // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 257.
20. Nava H., Pedraza F., Alonso G. // Catalysis Letters. 2005. V. 99. P. 65–71.
21. Espino J., Alvarez L., Ornelas C., Rico J.L., Fuentes S., Berhault G., Alonso G. // Catal. Lett. 2003. V. 9. P. 71.
22. Nishimura Sh. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis. N.Y.: Wiley. 2001. 747 p.