

УДК 544.478,665.658.2

НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА УПОРЯДОЧЕННЫЙ МЕЗОПОРИСТЫЙ ПОЛИМЕР, В ГИДРИРОВАНИИ–ГИДРОКРЕКИНГЕ БИАРОМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

© 2017 г. Э. А. Караханов¹*, М. П. Бороноев¹, В. И. Игнатьева¹, Ю. С. Кардашева¹, Т. Ю. Филиппова¹, А. Л. Максимов^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.01.2017 г.

Синтезированы NiMoS катализаторы *in situ* в углеводородной среде путем разложения комплекса прекурсора $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$, нанесенного на упорядоченный мезопористый фенол-формальдегидный полимер в присутствии сульфидирующего агента (диметилдисульфид). На примере нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина исследованы их каталитические свойства в реакторе периодического действия при 380°C и давлении водорода 5.0 МПа. Конверсия биароматических субстратов была близка к количественной. При этом содержание продуктов полного гидрирования возрастало при использовании диметилдисульфида в качестве сульфидирующего агента, что подтверждается большим содержанием активной фазы в данном случае.

Ключевые слова: мезопористый полимер, гидрирование, гидрокрекинг, сульфидный катализатор, нафталины.

DOI: 10.7868/S0028242117040062

В рамках борьбы за сохранение экологии постоянно ведется ужесточение нормативов по содержанию серы и полиароматических соединений в топливах. Снижение содержания полиароматических углеводородов (ПАУ) и общего содержания ароматических углеводородов (УВ), а также увеличение цетанового числа дизельного топлива являются важными мерами, способствующими уменьшению выбросов газов из дизельных двигателей. Значительные количества ПАУ образуются в процессах нефтепереработки (каталитический крекинг), нефтехимии (производство *n*-ксилола) и др. Легкий газойль, основными компонентами которого являются ароматические УВ с двумя и тремя кольцами, такие как нафталин, алкил-нафталины, антрацены и фенантрены и т.д., составляет 10–20 мас. % среди продуктов каталитического крекинга [1, 2]. В связи с этим, одной из актуальных задач является разработка новых высокоэффективных катализаторов превращения тяжелых УВ в легкие.

На сегодняшний день значительное количество работ посвящено гидрированию ПАУ. Несмотря на высокую эффективность гидрирования на катализаторах на основе благородных металлов [3–7], новых каталитически активных фаз,

таких как фосфид никеля [2, 8], карбид молибдена [9] и силицид кобальта [10], наибольшее внимание уделяется катализаторам на основе переходных металлов (Ni, Co, Mo, W), благодаря их экономичности, стабильности при высоких температурах и возможности продолжительного использования [11–13]. Установлено, что тип носителя значительно влияет на активность и селективность катализатора, а также на его дезактивацию. Так, оксид алюминия является наиболее используемым носителем ввиду отличных текстурных и механических характеристик, а также низкой стоимости, но из-за сильного взаимодействия носителя с металлом возникают затруднения при сульфидировании нанесенных прекурсоров [14, 15].

Использование катализаторов на основе углеродных носителей представляет значительный интерес, т.к. они обладают высокой удельной поверхностью и отличаются слабым взаимодействием с металлом [16–18]. В то же время, углеродные материалы обладают высокой микропористостью, в результате чего затрудняется диффузия больших молекул. Весьма перспективным является создание катализаторов на основе мезопористых органических и углеродных термостабильных материалов, таких как мезопористые

углеродные материалы [18–20], углеродные нанотрубки [21, 22], нановолокна [23], мезопористые полимеры на основе бакелита [24], полиароматические каркасы и др. [25]. Ранее нами была показана возможность использования упорядоченных мезопористых полимеров на основе фенол-формальдегида как носителя для *in situ* синтеза катализаторов гидрирования-гидрокрекинга [24]. В данной работе продолжено исследование катализаторов гидрирования-гидрокрекинга, нанесенных на упорядоченный мезопористый полимер. Упорядоченные материалы на основе фенол-формальдегидного полимера обладают настраиваемой периодической структурой с упорядоченными мезопорами, высокой удельной площадью поверхности и возможностью модифицировать поверхность материала функциональными группами [26–28]. Прекурсор был синтезирован пропиткой носителя никельтетратиомолибденовым комплексом тетрабутиламмония. Оценка каталитической активности в гидрировании исследована на примере нафталина и метилнафталинов, которые были выбраны в качестве модельных субстратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. В качестве реагентов были использованы вещества: триблок сополимер плуроник F 127 ($M_n = 12600$, EO106-PO70-EO106, Aldrich); фенол (Реахим, ч.); формальдегид (37% водный раствор, Sigma-Aldrich); гидроксид натрия (Иреа 2000, х. ч.); соляная кислота (Иреа 2000, х. ч.); молибдат аммония (ч. д. а); хлорид никеля(II) шестиводный; водный раствор аммиака (ч. д. а), тетрабутиламмонийбромид (Sigma-Aldrich ч. д. а.), диметилдисульфид ($\geq 99\%$, Aldrich), нафталин (97%, Aldrich), 1-метилнафталин (95%, Aldrich), 2-метилнафталин (97%, Aldrich).

В качестве растворителей использовали метанол (Acros Organics, 99+%); этанол (Иреа 2000, ч. д. а.); изопропанол (Иреа 2000, ч. д. а.); хлороформ (Ecos-1, Purum); ацетонитрил (Химмед, х. ч.).

Приборы и методы. Изотермы адсорбции/десорбции азота регистрировали при температуре 77 К на приборе Gemini VII 2390. Исследования методом рентгенофотоэлектронной микроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbeII. Анализ методом твердотельной ЯМР-спектроскопии (CPMAS) на ядрах ^{13}C проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения равной 10 кГц. Содержание металлов в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp., USA) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 310 и 95.5 нм.

Синтез прекурсора. Синтез мезопористого фенолформальдегидного полимера (MPF) типа FDU-15 осуществляли по методике, описанной ранее [29].

Тиовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ был приготовлен по методике, описанной в [30].

Синтез $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ проводили по методике, аналогичной описанной в [24]. К раствору 0.68 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды при перемешивании добавили 6.92 г ТБАБ в 10 мл CH_3CN . Затем к раствору по каплям добавили 2.00 г $(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ в 10 мл смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (объемное соотношение компонентов 1 : 1). Образовавшийся темно-бордовый осадок $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ отфильтровали, промыли изопропиловым спиртом, затем сушили на воздухе. Масса полученного комплекса составила 2.65 г; по данным элементного анализа содержание металлов составило: Mo 19.87%, Ni 6.34%.

Синтез прекурсора MPF-NiMoS проводили по следующей методике: 2.00 г $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ растворяли в 200 мл ТГФ, при перемешивании добавляли 1.960 г мезопористого носителя MPF и продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 12 ч. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Масса полученного MPF-NiMoS, представляющего собой порошок черного цвета, составляла 3.920 г.

Гидрирование. Каталитические эксперименты по гидрированию проводили в стальном автоклаве при повышенном давлении водорода и интенсивном перемешивании реакционной смеси. В автоклав помещали рассчитанное количество MPF-NiMoS и 2 мл 10%-го раствора субстрата в *n*-гексадекане. В случаях, когда это предусмотрено условиями эксперимента, в реакционную смесь также добавляли 70 мкл диметилдисульфида (ДМДС). Автоклав заполняли водородом до давления 5.0 МПа при комнатной температуре и помещали на 5 ч в печь, предварительно разогретую до 380°C. Анализ продуктов гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном ПИД и капиллярной колонкой Petgocol® DN 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм, газ-носитель гелий, деление потока 1 : 90).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные *in situ* катализаторы MPF-NiMoS-1 (без сульфидирования) и MPF-NiMoS-2 (сульфидирование с ДМДС) были исследованы методом РФЭС. Согласно данным РФЭС все катализаторы содержат пики, характерные для молибдена, никеля, серы, углерода и кислорода. Концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам катализаторов, приведены в табл. 1. Энергии связи (*E*_{св}), определенные по результатам ап-

Таблица 1. Концентрации элементов в катализаторах

Образец	Атомная концентрация, %				
	C1s	O1s	Mo3d	Ni2p3	S2p
MPF-NiMoS-1	62.0	25.4	2.7	1.1	6.2
MPF-NiMoS-2	37.6	34.6	4.8	2.6	15.2

проксимации спектров высокого разрешения нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца представлены в табл. 2. В спектрах Mo3d (рис. 1а, б) дублеты 1-1' (228.7–229.1 эВ) и 2-2' (230.0 эВ) отвечают сульфидам и оксосульфидам, дублет 3-3' (232.6–233.0 эВ) – MoO₃ (рис. 1 б) [31, 32]. Появление интенсивного дублета 2-2' в спектре Mo3d катализатора MPF-NiMoS-2 сопровождается появлением дублета 2-2' 230.0 эВ в спектре S2p. Таким образом, при дополнительном сульфидировании ДМДС доля молибдена, находящегося в виде оксида снижается с 30 до 14%, однако образуется новая форма, которая предположительно является оксисульфидом MoO_xS_y [33, 34].

Ранее нами были синтезированы NiWS-катализаторы, нанесенные на мезопористый фенол-формальдегидный полимер [24], и было установлено, что носитель является стабильным в жестких условиях (380°C, давление водорода 5.0 МПа).

В табл. 3 и на рис. 2 представлены результаты опытов. Помимо продуктов гидрирования (тетралин, декалин и др.) и продуктов раскрытия цикла и крекинга (алкилбензолы, алкилгексаны, метилнданы и др.), в случае метилнафталинов наблюдается изомеризация. Конверсия биароматических субстратов в присутствии никель-молибденовых катализаторов была близка к количественной, тогда как в случае никель-вольфрамовых катализаторов конверсия нафталина была существенно ниже [24].

Главный продукт гидрирования нафталина во всех случаях – тетралин. При этом, при использовании сульфидирующего агента наблюдалось увеличение содержания декалинов с 3 до 16% и уменьшение содержания продуктов раскрытия цикла и крекинга с 21 до 8%. По сравнению с катализаторами MPF-NiWS конверсия нафталина в

Таблица 2. Энергии связи и относительные доли компонент спектров (в скобках).

Образец	Энергии связи (эВ) и относительные интенсивности, %				
	C1s ± 0.2 (интенсивность)	O1s ± 0.2 (интенсивность)	Mo3d5 ± 0.2 (интенсивность)	S2p ± 0.2 (интенсивность)	Ni2p3 ± 0.4 (интенсивность)
MPF-NiMoS-1	284.7 (70)	530.7 (7)	229.1 (70)	161.7 (62)	856.8
	286.3 (23)	531.9 (74)	232.6 (30)	162.9 (5)	
	288.5 (4)	533.8 (19)		168.7 (33)	
	291.5 (3)				
MPF-NiMoS-2	284.7 (30)	529.6 (2)	228.7 (31)	161.5 (22)	856.8
	285.9 (65)	531.7 (60)	230.0 (55)	163.1 (45)	
	288.5 (5)	533.0 (40)	233.0 (14)	168.6 (17)	
				169.7 (17)	

Таблица 3. Результаты гидрирования модельных соединений

Субстрат	Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %			
			продукты гидрирования		продукты крекинга и раскрытия цикла	Продукты изомеризации
			тетралины	декалины		
Нафталин	MPF-NiMoS-1	97	76	3	21	0
	MPF-NiMoS-2	98	76	16	8	0
1-Метилнафталин	MPF-NiMoS-1	100	53	47	0	0
	MPF-NiMoS-2	100	23	49	6	21
2-Метилнафталин	MPF-NiMoS-1	70	90	5	5	–
	MPF-NiMoS-2	100	90	2	0	8

Условия: 380°C, 5.0 МПа H₂, 5 ч, 5 мас. % субстрата, субстрат : Мо = 10 : 1 моль/моль.

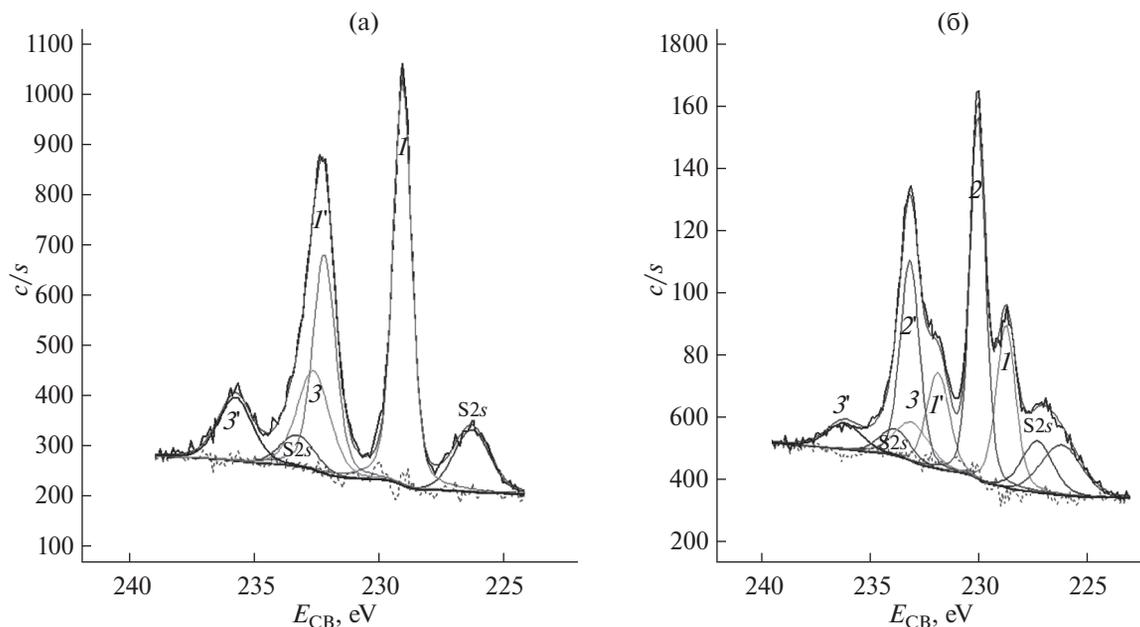


Рис. 1. Деконволюция Mo3d уровня образцов: а) MPF-NiMoS-1; б) MPF-NiMoS-2.

случае никель-молибденовых катализаторов была выше, однако, уменьшалась доля продуктов крекинга и раскрытия цикла [24].

Гидрирование 1-метилнафталина проходило до метилтетралинов и метилдекалинов. При ис-

пользовании ДМДС наблюдалось снижение содержания тетралинов, а также образовывались продукты крекинга и изомеризации. Следует отметить, что при гидрировании 2-метилнафталина доля метилдекалинов не превышала 5%, а в случае 1-метилнафталина реакция проходила с более высокой скоростью и содержание метилдекалинов составляло 47–49%.

Главный продукт гидрирования нафталина во всех случаях – тетралин. При этом, при использовании сульфидирующего агента наблюдалось увеличение содержания декалинов с 3 до 16% и уменьшение содержания продуктов раскрытия цикла и крекинга с 21 до 8%. По сравнению с катализаторами MPF-NiWS конверсия нафталина в случае никель-молибденовых катализаторов была выше, однако, уменьшалась доля продуктов крекинга и раскрытия цикла [24].

Гидрирование 1-метилнафталина проходило до метилтетралинов и метилдекалинов. При использовании ДМДС наблюдалось снижение содержания тетралинов, а также образовывались продукты крекинга и изомеризации. Следует отметить, что при гидрировании 2-метилнафталина доля метилдекалинов не превышала 5%, а в случае 1-метилнафталина реакция проходила с более высокой скоростью и содержание метилдекалинов составляло 47–49%.

Таким образом, получены NiMoS-катализаторы путем разложения комплекса прекурсора [(*n*-Bu)₄N]₂Ni(MoS₄)₂, нанесенного на упорядоченный мезопористый фенол-формальдегидный полимер в ходе реакции гидрирования биарома-

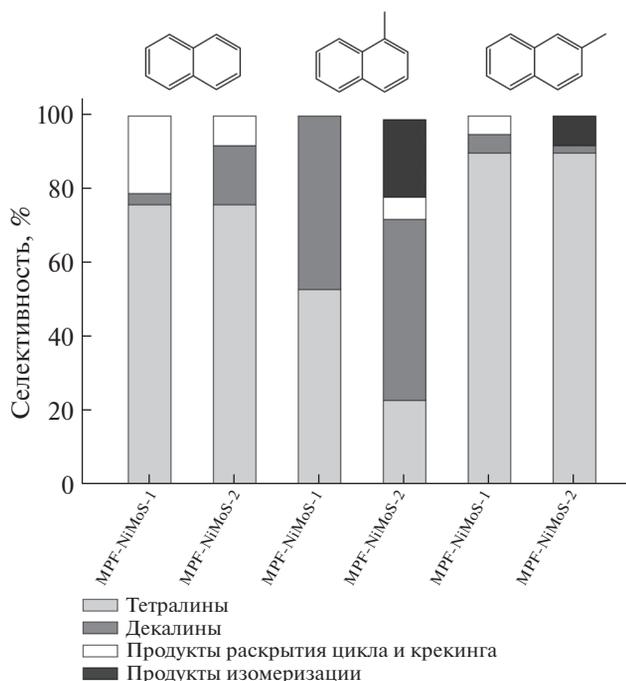


Рис. 2. Распределение селективностей групп продуктов гидрирования–гидрокрекинга в зависимости от каталитической системы.

тических субстратов. В условиях проведения экспериментов конверсия биароматических субстратов была близка к количественной, при этом содержание продуктов полного гидрирования было выше при использовании диметилдисульфида в качестве сульфидирующего агента, что подтверждается большим содержанием активной фазы в данном случае. Установлено, что по сравнению с катализаторами MPF-NiWS на никель-молибденовых катализаторах преобладают процессы гидрирования, что характерно для катализаторов, не содержащих кислотные центры.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calemma V., Giardino R., Ferrari M.* // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. P. 770.
2. *Yun G.-N., Lee Y.-K.* // Appl. Catal. B Environ. 2014. V. 150. P. 647.
3. *Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5780.
4. *Hiyoshi N., Yamaguchi A., Rode C.V., Sato O., Shirai M.* // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1681.
5. *Chen H., Yang H., Omotoso O., Ding L., Briker Y., Zheng Y., Ring Z.* // Appl. Catal. A Gen. 2009. V. 358. P. 103.
6. *Dokjampa S., Rirksomboon T., Osuwan S., Jongpatiwut S., Resasco D. E.* // Catal. Today. 2007. V. 123. P. 218.
7. *Pawelec B., La Parola V., Thomas S., Fierro J.L.G.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. V. 253. P. 30.
8. *Zhang X., Zhang Q., Zhao A., Guan J., He D., Hu H., Liang C.* // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 3796.
9. *Pang M., Wang X., Xia W., Muhler M., Liang C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 4564.
10. *Zhao A., Zhang X., Chen X., Guan J., Liang C.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 3962.
11. *Ge H., Li X., Qin Z., Lü Z., Wang J.* // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 2578.
12. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.* // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1.
13. *Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K.* // Appl. Catal. A Gen. 2007. V. 322. P. 5.
14. *Laurenti D., Phung-Ngoc B., Roukoss C., Devers E., Marchand K., Massin L., Lemaitre L., Legens C., Quoineaud A.-A., Vrinat M.* // J. Catal. 2013. V. 297. P. 165.
15. *Scheffer B.* // J. Catal. 1988. V. 112. P. 516.
16. *Bouwens S.M.A.M., Vanzon F.B.M., Vandijk M.P., Vanderkraan A.M., Debeer V.H.J., Vanveen J.A.R., Koningsberger D.C.* // J. Catal. 1994. V. 146. P. 375.
17. *Dugulan A.I., van Veen J. A. R., Hensen E. J. M.* // Appl. Catal. B Environ. 2013. V. 142. P. 178.
18. *Furimsky E., Spivey J.J.* Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing. Cambridge, UK, 2008. 150 p.
19. *Prabhu N., Dalai A.K., Adjaye J.* // Appl. Catal. A Gen. 2011. V. 401. P. 1.
20. *Pour A.N., Rashidi A.M., Jozani K.J., Mohajeri A., Khorami P.* // J. Nat. Gas Chem. 2010. V. 19. P. 91.
21. *Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Das N., Dalai A.K., Adjaye J.* // Appl. Catal. A Gen. 2008. V. 339. P. 187.
22. *Shang H., Liu C., Xu Y., Qiu J., Wei F.* // Fuel Process. Technol. 2007. V. 88. P. 117.
23. *Pinilla J. L., Purón H., Torres D., Suelves I., Millan M.* // Carbon. 2015. V. 81. P. 574.
24. *Karakhanov E., Boronoev M., Ignatyeva V., Maximov A., Filippova T., Kardasheva Y.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. V. 26. P. 1253.
25. *Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.* // Catalysts. 2016. V. 6. P. 122.
26. *Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Ignatyeva V.I., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov A.E.* // Macromol. Symp. 2016. V. 363. P. 57.
27. *Boronoev M.P., Subbotina E.S., Kurmaeva A.A., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* // Pet. Chem. 2016. V. 56. P. 109.
28. *Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Subbotina E.S., Zolotukhina A.V., Maximova A.L., Filippova T.Y.* // Pet. Chem. 2016. V. 56. P. 1114.
29. *Meng Y., Gu D., Zhang F., Shi Y., Yang H., Li Z., Yu C., Tu B., Zhao D.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005. V. 44. P. 7053.
30. *Nava H., Pedraza F., Alonso G.* // Catal. Letters. 2005. V. 99. P. 65.
31. *Muijsers J.C., Weber T., Vanhardeveld R.M., Zandbergen H.W., Niemantsverdriet J.W.* // J. Catal. 1995. V. 157. P. 698.
32. *Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P.* // Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP. 2009. V. 64. P. 719.
33. *Benoist L., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G., Schmidt E., Meunier G.* // A. Levasseur, Surf. Interface Anal. 1994. V. 22. P. 206.
34. *Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A.* // J. Catal. 2014. V. 312. P. 152.