

УДК 544.478,665.658.2

## ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ *IN SITU* ИЗ КАРБОНИЛОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

© 2018 г. Е. М. Захарян<sup>1,\*</sup>, М. И. Онищенко<sup>1,\*\*</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru\*, onishchenko@ips.ac.ru\*\*

Поступила в редакцию 04.06.2017 г.

Получены промотированные Mo- и W-катализаторы *in situ* путем термического разложения прекурсоров – маслорастворимых солей Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, CoC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, NiC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. В качестве кислотных добавок были использованы TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Также были получены Mo- и W-нанесенные сульфидные катализаторы в присутствии элементной серы как сульфидирующего агента. Катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Активность катализаторов, полученных *in situ*, оценивали в реакции гидрирования бициклических ароматических углеводородов (УВ) на примере модельных смесей 10%-ных растворов нафталинов (незамещенного, 1-, 2-метилнафталинов и 1.5-, 2.3-диметилнафталинов) в *n*-гексадекане. Установлено влияние соотношения прекурсор/кислый оксид на активность сформированного катализатора. Гидрирование бициклических ароматических углеводородов проводили при давлении водорода 2 и 5 МПа, температуре 380 и 400 °С в течение 2 ч. Предпочтительным являлось гидрирование ароматического кольца, не содержащего заместителей, что обусловлено отсутствием стерических затруднений. Степень превращения *n*-гексадекана в условиях реакции составляла 1.5–7.5% в зависимости от температуры реакции. Установлено, что активность сульфидированного катализатора в превращении 1-метил- и 2-метилнафталинов уступает нессульфидированному аналогу, а частичная замена TiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению конверсии субстратов в отличие от нессульфидированных катализаторов, в которых использование нанокристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствовало повышению конверсии.

**Ключевые слова:** гидрирование, гидрокрекинг, гексакарбонил молибдена, гексакарбонил вольфрама, дисульфид молибдена, наноксид титана, наноксид алюминия, нанесенный катализатор, бициклические ароматические углеводороды, нафталины.

DOI: 10.7868/S0028242118010045

Процессы трансформации полиароматических УВ играют важнейшую роль в гидропереработке нефтяных фракций. Реакция гидрирования, как правило, предшествует процессам разрыва связей углерод–углерод и изомеризации в процессах гидрокрекинга. Гидрирование полиароматических и нафтено-ароматических соединений (гидродароматизация) среднестиллятных фракций, в особенности, в случае высокоароматических фракций вторичных процессов (газойли каталитического крекинга, коксования), обеспечивает возможность получения керосинов и дизельных топлив, соответствующих нормам Технического регламента. В промышленности, как правило, в этих процессах используются биметаллические сульфидные катализаторы на основе металлов

пятой группы (вольфрам, молибден), нанесенные на алюмосиликаты [1–3]. Альтернативой такому роду систем могут служить нанесенные катализаторы [4], в том числе и диспергированные в углеводородном сырье [5].

Использование нанесенных катализаторов в процессах гидрокрекинга и гидрирования ароматических УВ характеризуется таким преимуществом, как простота получения ввиду отсутствия необходимости проведения стадии нанесения металлов (активных гидрирующих компонентов) на подложку, как в случае нанесенных катализаторов (метод *ex situ*) [6, 7]. Такие системы можно получить уже в процессе реакции гидрирования, гидрокрекинга или гидрообессеривания методом

*in situ* [8–10]. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, восстановление которых до высокодисперсных нанокристаллических порошков металлов в этих процессах происходит посредством пиролиза, поскольку данные гидропроцессы протекают при достаточно высоких температурах (до 420–450 °С) [11]. Достоинствами пиролиза являются невысокое содержание примесей в получаемых частицах и узкое распределение их по размерам.

Среди нанесенных катализаторов в реакциях гидропревращения нефтяных фракций [12, 13] чаще всего используют катализаторы на основе сульфидов молибдена и вольфрама, промотированные никелем или кобальтом [14]. Добавление данных промоторов приводит к значительному увеличению каталитической активности за счет образования дополнительных сульфидных (сульфид никеля или кобальта) и смешанных (никель/кобальт-вольфрам сульфидных) фаз [15, 16].

Использование кислотных компонентов, таких как оксиды титана, алюминия, циркония, также их комбинаций способствует повышению активности катализаторов в гидропроцессах [17]. Особый интерес исследователей вызывает оксид титана, для которого характерны три кристаллографические структуры: рутил, брукит и анатаз, последний из которых, находящийся в метастабильном состоянии, является наиболее активным в фотокатализе [18]. Также имеются сведения, что  $\text{TiO}_2$  в виде смеси анатаза и рутила обладает большей активностью, чем анатаз либо рутил в отдельности [19]. Помимо реакций фотокатализа [20, 21] его используют как носитель для систем в реакции гидрировании [22], окисления [23], в качестве адсорбента, например водяного пара [24]. Высокая каталитическая активность систем на основе наноразмерного  $\text{TiO}_2$ , возможно, связана не только с малым размером частиц (до 100 нм), но и высокой удельной поверхностью, и характером взаимодействия с поверхностью оксида соответствующего сульфида.

В этой связи представляло интерес сформировать *in situ* каталитические системы на основе маслорастворимых прекурсоров молибдена и вольфрама, а также источников промотирующих добавок – этилгексаноатов никеля и кобальта. Помимо этого было предложено сочетание данных дисперсных Мо- и W-катализаторов с добавками наноразмерных оксидов (например,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также их предшественников (оксонитрат циркония). Активность полученных систем исследована в реакциях гидрирования ароматических УВ на примере нафталина, 1-метил-, 2-метил-, 2,3-диметил- и 1,5-диметилнафталинов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы маслорастворимые соединения гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (99.99%, Aldrich), гексакарбонил вольфрама  $\text{W}(\text{CO})_6$  (99.99%, Aldrich), никель(II) 2-этилгексаноат  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  (78% раствор в 2-этилгексановой кислоте, Aldrich), кобальт(II) 2-этилгексаноат  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  (78% раствор в 2-этилгексановой кислоте, Aldrich). В качестве кислотных компонентов-добавок – нанопорошок оксида титана  $\text{TiO}_2$  (смесь рутила и анатаза, размер частиц < 100 нм, 99.8%, Aldrich), нанопорошок оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер частиц – 15 нм, 99.8%, Aldrich), оксонитрат циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Aldrich). В качестве осерняющего агента для получения сульфидных форм катализаторов использовали элементную серу.

**Анализ.** Структуру и морфологию полученных образцов катализаторов исследовали методом ПЭМ высокого разрешения на электронном микроскопе JEM 2100 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

При статистической оценке размерных характеристик более 300 частиц активного компонента на различных ПЭМ-снимках для каждого катализатора, было получено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в мультислойных агломератах. Средняя длина сульфидных частиц  $\bar{L}$  была рассчитана по формуле (1)

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n} \quad (1)$$

где  $l_i$  – длина  $i$ -го кристаллита,  $n$  – число кристаллитов.

Среднее число слоев в сульфидных частицах  $\bar{N}$  было рассчитано по формуле (2)

$$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n} \quad (2)$$

где  $n_i$  – число частиц с  $N_i$  слоев [25].

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра VersaProbeII, ULVAC-PHI. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое  $\text{AlK } \alpha$ -излучение (1486.6 эВ) мощностью 25 Вт. Диаметр области анализа составлял 100 мкм. Обзорные спектры снимали при энергии пропускания анализатора (Epass) 117.4 эВ и шаге 1.0 эВ. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при Epass 11.75 эВ и шаге 0.1 эВ. Спектры ВР  $\text{Ti}_{2p}$  снимали при Epass 23.5 эВ и шаге 0.2 эВ. Деконволюцию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца.

**Проведение каталитических экспериментов и анализ продуктов.** Модельным сырьем служили 10%-ные растворы субстратов (бициклические ароматические УВ) – незамещенного нафталина, 1-, 2-метил- и 1,5-, 2,3-диметилнафталинов в *n*-гексадекане. В пробирку-вкладыш вносили навеску раствора субстрата, а также рассчитанное количество соединений-прекурсоров, по необходимости добавляли оксиды или их предшественники (в случае оксида циркония). Далее вкладыш помещали в стальной автоклав емкостью 20 мл. Эксперименты проводили при 380, 400 °С, давлении водорода 2 и 5 МПа и интенсивном перемешивании. Отношение субстрат/Мо составляло 18.4/1 и 36.8/1 мольн. долей, субстрат/W – 18.4/1, субстрат/Ti – 2.4/1, 4.9/1, 7.3/1, 9.7/1, 12.5/1, субстрат/Al – 4.9/1, 9.7/1, субстрат/Zr – 70.2/1, субстрат/Co – 37.2/1, субстрат/Ni – 37.2/1 мольн. долей. Сульфидирование катализаторов проводили *in situ* в углеводородном сырье, добавляя элементную серу в количестве 2.5 мас.% по отношению к массе сырья (раствора субстрата в *n*-гексадекане). Автоклав нагревали до температуры эксперимента со скоростью 10 град/мин. После окончания эксперимента автоклав доводили до комнатной температуры, катализатор отделяли от продуктов превращения путем центрифугирования. Образование газообразных продуктов превращения сырья не наблюдали.

Полученные продукты экспериментов анализировали на хроматографе Кристаллюкс 4000 М, снабженном пламенно-ионизационным детектором и колонкой SPB-1 (30 м × 0.25 мм) с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий.

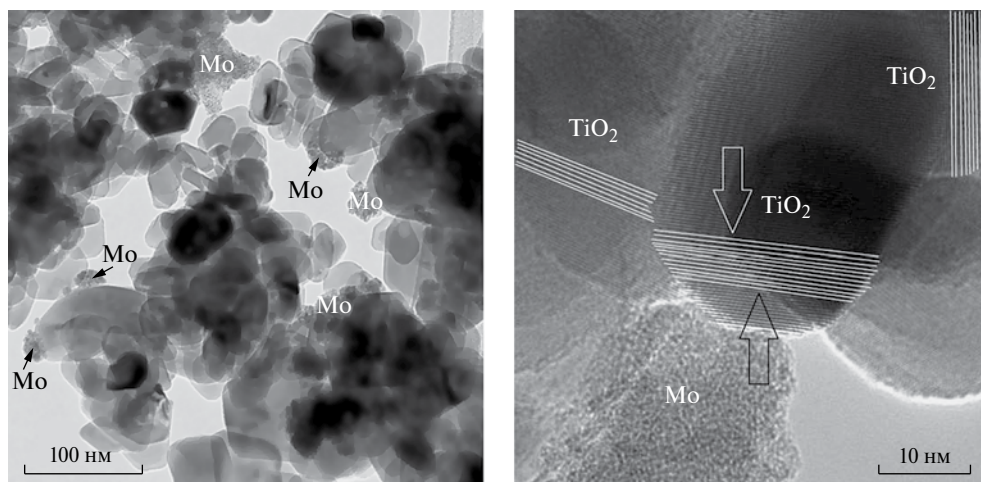
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика катализаторов.** Сформированные в процессе реакции гидрирования 10%-ного раствора 2-метилнафталина в *n*-гексадекане при 380 °С и 50 атм в течение 2 ч катализаторы Mo–TiO<sub>2</sub> и сульфидированный MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (Ti/Mo = 3.8/1) и отделенные от продуктов превращения путем центрифугирования были охарактеризованы методами РФЭС и ПЭМ. С помощью РФЭС были определены содержание и валентное состояние элементов на поверхности катализаторов.

Молибден на поверхности катализатора Mo–TiO<sub>2</sub> может существовать в оксидной фазе MoO<sub>x</sub> (Mo<sup>6+</sup>, Mo<sup>4+</sup>) [26, 27], в виде Mo<sub>2</sub>C [28] и Mo<sup>0</sup> [29]. Деконволюция Mo 3d уровня показала, что около 29% молибдена находится в оксидной фазе MoO<sub>x</sub> (Mo<sup>6+</sup>) (табл. 1). Молибден был также обнаружен в виде исходного гексакарбонила и металлического молибдена Mo<sup>0</sup>, образующегося в ходе реакции гидрирования нафталина в атмосфере H<sub>2</sub> на поверхности TiO<sub>2</sub> (227.6 эВ, 4.2%). На спектре присутствовали пики 229.2 эВ (29.8%) и 232.0 эВ (37.5%), соответствующие, согласно [29], исходному прекурсоры Mo(CO)<sub>6</sub> (3d<sub>3/2</sub>) и Mo(CO)<sub>6</sub> (3d<sub>5/2</sub>), адсорбированному на поверхности TiO<sub>2</sub>.

Электронные состояния Ti2p<sub>1/2</sub> и Ti2p<sub>3/2</sub> соответствуют двум пикам с энергией связи 464.3 эВ (32.1%) и 458.6 эВ (67.9%), что подтверждает присутствие Ti<sup>4+</sup> в решетке TiO<sub>2</sub> [27].

В сульфидированном катализаторе MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> молибден на его поверхности может существовать как в виде дисульфида молибдена MoS<sub>2</sub>, так и в оксидной фазе MoO<sub>x</sub>, а также в промежуточном состоянии, в виде оксисульфида молибдена MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> [30, 31]. Результаты деконволюции Mo3d



**Рис. 1.** Микрофотографии катализатора Mo–TiO<sub>2</sub>, полученного *in situ* из прекурсоров Mo(CO)<sub>6</sub> и TiO<sub>2</sub> (Ti/Mo = 3.8/1).

**Таблица 1.** Данные РФЭС для Mo3d, Ti2p, S2p уровней для катализаторов Mo–TiO<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>

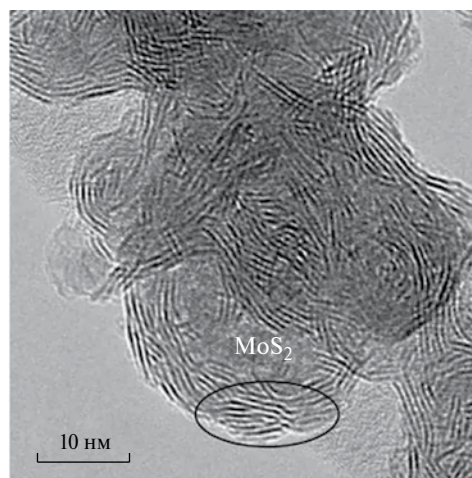
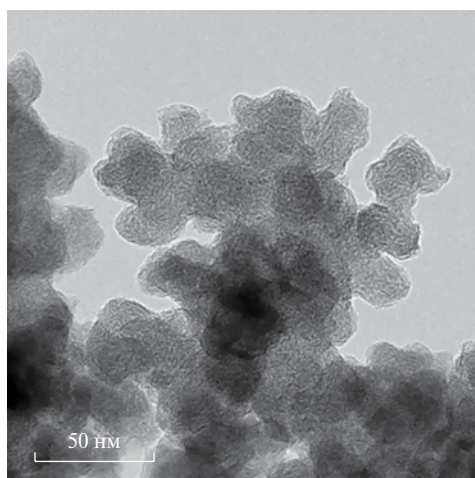
Катализатор	Элемент		Энергия связи, эВ массовая доля, %	Состояние
	Mo3d	Ti2p		
Mo–TiO <sub>2</sub> (Ti/Mo = 3.8/1)	Mo3d	3d <sub>5/2</sub>	232.8 (22.5%)	MoO <sub>x</sub> (Mo <sup>6+</sup> )
		3d <sub>3/2</sub>	235.9 (6.0%)	
		3d <sub>5/2</sub>	229.2 (29.8%)	
	Ti2p	3d <sub>3/2</sub>	232.0 (37.5%)	Mo(CO) <sub>6</sub> (Mo <sup>6+</sup> )
		3d <sub>3/2</sub>	227.6 (4.2)	
		2p <sub>3/2</sub>	458.6 (67.9%)	
		2p <sub>1/2</sub>	464.3 (32.1%)	
Сульфидированный MoS <sub>2</sub> –TiO <sub>2</sub> , (Ti/Mo = 3.8/1, 2.5% S)	Mo3d	3d <sub>5/2</sub>	228.4 (57.3%)	MoS <sub>2</sub>
		3d <sub>3/2</sub>	231.6 (37.0%)	
		3d <sub>5/2</sub>	230.1 (0%)	MoO <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		3d <sub>3/2</sub>	233.2 (0%)	
		3d <sub>5/2</sub>	232.1 (0%)	
		S2p	3d <sub>3/2</sub>	235.2 (0%)
	2p <sub>3/2</sub>		161.4 (73.1%)	
	2p <sub>1/2</sub>		162.6 (26.9%)	
	2p <sub>3/2</sub>		163.5 (0%)	
	Ti2p	2p <sub>1/2</sub>	164.3 (0%)	S <sup>2-</sup>
		2p <sub>3/2</sub>	458.8 (61.4%)	
		2p <sub>1/2</sub>	464.1 (38.4%)	
				TiO <sub>2</sub> (Ti <sup>4+</sup> )

уровня свидетельствуют, что весь молибден находится в сульфидной форме, что говорит о 100%-ном сульфидировании конечного полученного материала (табл. 1). Молибдена в виде оксида MoO<sub>x</sub> и оксисульфида MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> обнаружено не было (табл. 1). Пик обнаруженный при 225.7 эВ соответствует сульфидной сере S<sup>2-</sup>.

Как и в случае с катализатором Mo–TiO<sub>2</sub>, титан находится в оксидной форме TiO<sub>2</sub> (E<sub>св.</sub>(Ti2p<sub>1/2</sub>) =

= 464.1 и E<sub>св.</sub>(Ti2p<sub>3/2</sub>) = 458.8 эВ) [27]. Необходимо также отметить, что на спектре титана присутствовали характерные спутники [31].

Сера на поверхности катализатора может присутствовать как в виде серы S<sup>2-</sup>(MoS<sub>2</sub>), так и в виде фазы S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (MoO<sub>x</sub>S) [31, 33, 34]. Сера, согласно деконволюции, на поверхности катализатора находится только в виде сульфида S<sup>2-</sup>(161.4 эВ S2p<sub>3/2</sub> и 162.6 эВ S2p<sub>1/2</sub>) (табл. 1).



**Рис. 2.** Микрофотографии сульфидированного катализатора MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, полученного *in situ* из прекурсора Mo(CO)<sub>6</sub> и TiO<sub>2</sub> в присутствии элементной S (Ti/Mo = 3.8/1, 2.5% S).

Анализ ПЭМ-снимков катализатора Mo–TiO<sub>2</sub>, полученного *in situ* из прекурсора Mo(CO)<sub>6</sub> и добавки TiO<sub>2</sub>, показал, что образуются агломераты TiO<sub>2</sub>- и Mo-частиц; диаметр первых варьируется от 30 до 62 нм (рис. 1). Линии, выделенные белым цветом, соответствуют (101) плоскости анатаза TiO<sub>2</sub> [35].

Сульфидированный катализатор MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, характеризуется слоистой структурой (рис. 2) и состоит из нанопластинок MoS<sub>2</sub>, о чем свидетельствует межплоскостное расстояние 0.64–0.75 нм, являющееся характерным для (002) базальной плоскости кристаллита дисульфида молибдена [36]. Эти частицы, представляющие собой объединенные в агломераты нанопластины [37], локализованные на поверхности частиц TiO<sub>2</sub>, имеющих (002) решетку гексагональной фазы [35].

На основании статистической обработки при анализе нескольких микрофотографий сульфидированного катализатора MoS<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> было установлено, что средняя длина частиц активного компонента катализатора составляет 4.5 нм, а среднее число слоев в мультислойном агломерате равно 4.

**Каталитические свойства.** Зависимость конверсии субстрата от соотношения субстрат/молибден и TiO<sub>2</sub>/Mo(CO)<sub>6</sub> в сырье представлена на рис. 3 на примере гидрирования 2-метилнафталина в присутствии катализатора Mo–TiO<sub>2</sub> при 400 °С, 2 МПа в течение 2 ч. Наибольшая конверсия субстрата достигнута при соотношении TiO<sub>2</sub>/Mo(CO)<sub>6</sub>, равном 7.5/1 и отношении субстрат/молибден 18.4/1 (44.6%) и 36.8/1 (43.9%). Основные продукты реакции – 2-метил- и 6-метилтетралин; декалины в системе не образуются, при этом преимущественно образуется 6-метилтетралин (отношение 6-метил-/2-метил- = 80/20). Увеличение давления до 5 МПа способствует повышению конверсии субстрата на 15–20%, незначительному снижению селективности образования 6-метилтетралина (отношение 6-метил-/2-метил- = 70/30), а также образованию декалинов (до 14%).

Увеличение времени проведения реакции с 1 до 6 ч приводит к небольшому росту конверсии 2-метилнафталина с 37 до 44% (рис. 4), что обусловлено высокой температурой реакции и структурой субстрата. Основными продуктами реакции также являются 2-метил- и 6-метилтетралины. Даже при проведении реакции в течение 6 ч, содержание декалинов не превышает 2%.

Влияние структурных особенностей субстрата показано на рис. 5а и 5б. Максимальная конверсия при использовании в качестве катализатора Mo–TiO<sub>2</sub> (субстрат/Mo = 18.4, Ti/Mo = 3.8/1) достигается и при 400 °С, и при 380 °С при гидрировании незамещенного нафталина, 69 и 99%, соответственно. Наличие метильной группы в положении 1

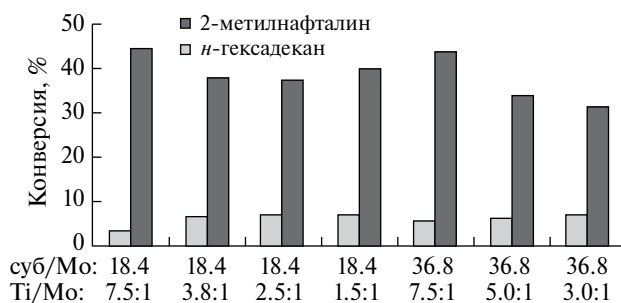


Рис. 3. Влияние соотношения субстрат/Mo и TiO<sub>2</sub>/Mo(CO)<sub>6</sub> на конверсию 2-метилнафталина (400 °С, 2 МПа, 2 ч).

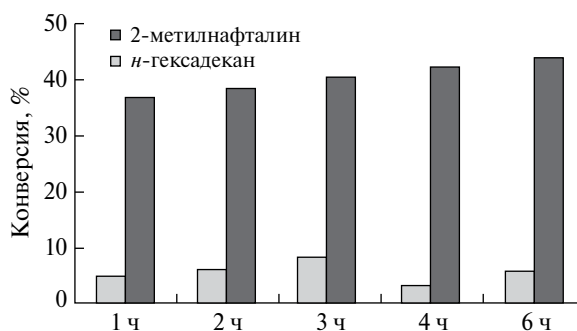


Рис. 4. Кинетика превращения модельной смеси 10%-ного раствора 2-метилнафталина в n-гексадекане при 400 °С и 2 МПа на катализаторе Mo/TiO<sub>2</sub> (субстрат/Mo = 18.4, субстрат/Ti = 4.9, Ti/Mo = 3.8/1).

нафталина значительно снижает выход тетралинов (до 39 и 41%), что обусловлено стерическими затруднениями при подходе и адсорбции молекулы субстрата активными центрами на поверхности катализатора. Наличие заместителя в положении 2 нафталина уже не так сказывается на снижении степени превращения (всего на 7%).

Значительное влияние на гидрирование нафталинов также оказывает температура процесса и давление. Так, например, при гидрировании 2,3-диметилнафталина при 400 °С и 2 МПа выход продуктов составляет 43%, а при понижении всего на 20 °С и повышении на 3 МПа – уже 80%. В качестве продуктов образуются 2,3-диметил- и 6,7-диметилтетралины, доля декалинов при 400 °С и 2 МПа составляет 6%, а при 380 °С и 5 МПа – 3%, интересной особенностью процессов в данных условиях является преимущественное образование 6,7-диметил-изомера (селективность до 80%), в котором прогидрировано бензольное кольцо, не имеющее заместителей. Малая доля образующегося второго изомерного продукта – 2,3-диметилтетралина, объясняется стерическими затруднениями, создаваемыми метильными заместителями

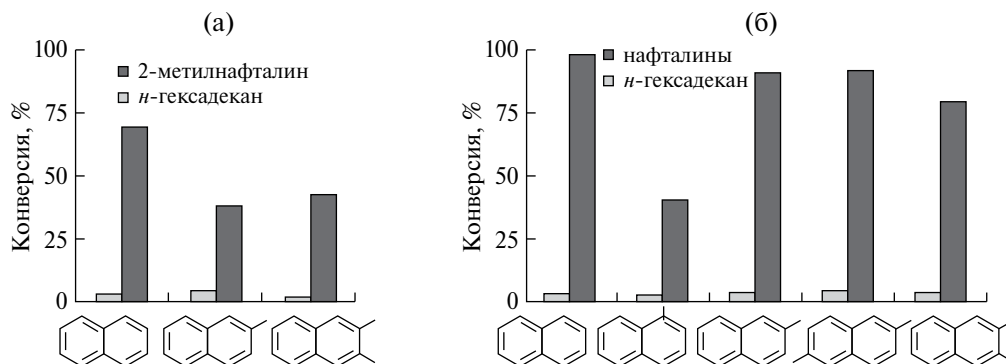


Рис. 5. Зависимость конверсии от типа субстрата на катализаторе Mo–TiO<sub>2</sub>: а) 400 °С, 2 МПа, 2 ч, субстрат/Mo = 18.4, Ti/Mo = 3.8 : 1; б) 380 °С, 5 МПа, 2 ч, субстрат/Mo = 18.4, Ti/Mo = 3.8 : 1

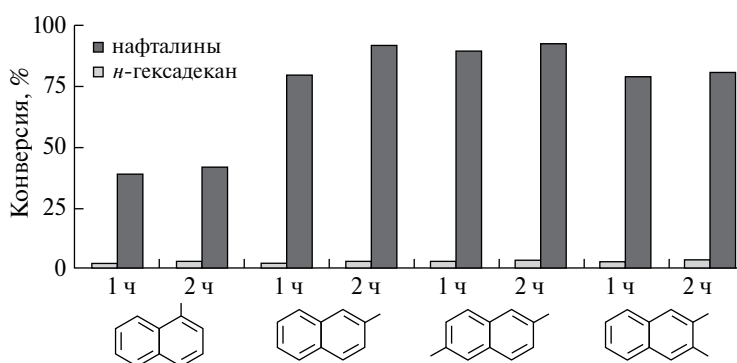


Рис. 6. Влияние времени реакции на процесс гидрокрекинга 10%-ных растворов 1-метил-, 2-метил-, 1,5-диметил- и 2,3-диметилнафталинов в *n*-гексадекане над катализаторе Mo–TiO<sub>2</sub> при 380 °С и 5 МПа (субстрат/Mo = 18.4, Ti/Mo = 3.8/1).

при бензольном кольце в ходе адсорбции субстрата на поверхности катализатора.

На рис. 6 показано влияние времени реакции (1 и 2 ч) и наличия заместителей в субстрате на степень его превращения. Как и в предыдущих случаях (рис. 5а, б), положение заместителя определяет активность катализатора и выход продукта, разница в конверсии 1-метил- и 2 метил-замещенного нафталина составляет 51% (время реакции 2 ч). Такая большая разница обусловлена тем, что в ходе гидрирования 1-метилнафталина происходит конкурирующий процесс – изомеризация субстрата до 2-метилнафталина [4]. Основными продуктами являются 5-метил- и 6-метилтетралин (соотношение 75/25), доля декалинов в данном процессе, по сравнению с гидрированием 2-метилнафталина, достигает 16%. При этом с увеличением времени реакции до 6 ч, их образуется до 61% (380 °С, 5 МПа, Mo/TiO<sub>2</sub>: субстрат/Mo = 18.4, Ti/Mo = 3.8 : 1). Разница времени реакции в 1 ч незначительно влияет на выход процесса гидрирования всех четырех субстратов.

Частичная и полная замена TiO<sub>2</sub> на кислый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при формировании катализатора приводит

к снижению конверсии 2-метилнафталина (380 °С, 5 МПа, 2 ч) с 91.8 до 71.3% (табл. 2) и доли декалинов с 15.9 до 7.4%. Кислые ОН-группы на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно взаимодействуют с ОН-группами MoO<sub>3</sub>, основной молибденовой фазы катализатора Mo–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к изменению электронной структуры каталитической поверхности, тем самым, повышая кислотность конечного катализатора, которая неблагоприятно влияет на адсорбцию молекулы субстрата. По литературным данным, в случае нанесенных катализаторов гидродесульфирования катализаторы CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют большую активность, чем CoMo/TiO<sub>2</sub> [38]. Добавление Co-, Ni-, Zr-промоторов также способствует снижению выхода продукта, что в случае нанесенных катализаторов действует наоборот, увеличивает каталитическую активность катализаторов [39]. Такая разница в каталитической активности между нанесенными и нанесенными катализаторами, возможно, связана со структурными особенностями и свойствами нанокристаллических оксидов TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Степень превращения *n*-гексадекана в данном случае не превышает 3.5%,

**Таблица 2.** Влияние добавок на гидрирование 2-метилнафталина\*

Катализатор	Субстрат к металлу, мольн.	Металл1/металл2, мольн.	$V_{\text{дек}}, \%$	$V_{2\text{-MT}}, \%$	$V_{6\text{-MT}}, \%$	$K_{2\text{-MN}}, \%$	$K_{\text{H-C16}}, \%$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{TiO}_2$	Mo 18.4 Ti 4.9	Ti/Mo 3.8/1	15.9	23.8	52.3	91.8	3.5
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Mo 18.4 Ti 7.4 Al 7.4	Ti/Al/Mo 1.9/1.9/1	8.9	23.2	58.9	86.9	2.4
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Mo 18.4 Al 4.9	Al/Mo 3.8/1	7.4	27.8	64.8	71.3	2.4
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mo 18.4 Zr 70.2 Ti 4.9	Zr/Ti/Mo 1/14.4/3.8	10.9	26.1	58.7	85.6	2.1
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2 +$ $+ \text{CoC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Ti 4.9 Co 37.2	Ti/Mo/Co 7.6/2:1	12.7	23.9	49.3	72.3	3.1
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2 +$ $+ \text{NiC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Ti 4.9 Ni 37.2	Ti/Mo/Ni 7.6/2/1	6.7	21.3	46	91.4	1.9

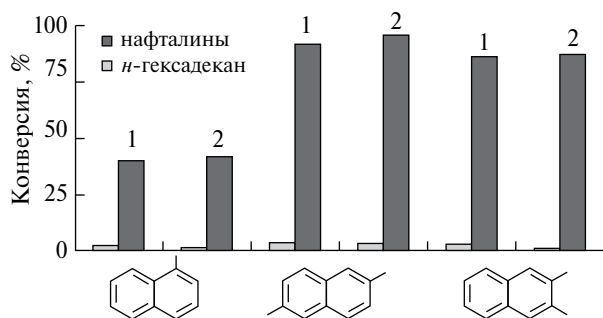
\* Субстрат: 10%-ный раствор 2-метилнафталина в *n*-гексадекане, 1.25 ммоль; условия реакции: 2 ч, 5 МПа  $\text{H}_2$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ .  $K_{2\text{-MN}}$  – конверсия 2-метилнафталина, %;  $K_{\text{H-C16}}$  – конверсия 2-метилнафталина, %;  $V_{\text{дек}}$  – выход декалинов, %;  $V_{2\text{-MT}}$  – выход 2-метилтетралина, %;  $V_{6\text{-MT}}$  – выход 6-метилтетралина, %.

что обусловлено низкой температурой проведения реакции.

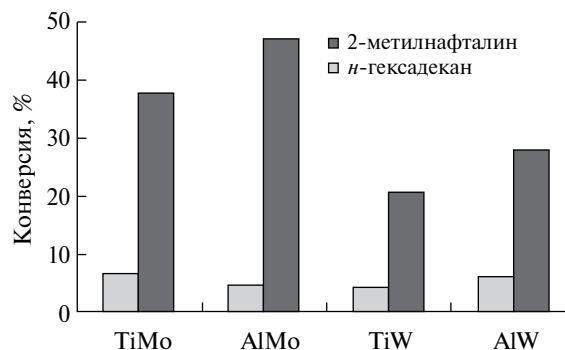
В отличие от 2-метилнафталина в процессах превращения 1-метил-, 1,5-диметил- и 2,3-диметилнафталинов частичная замена  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (соотношение 1 : 1) способствует незначительному повышению конверсии субстрата на 2–4% (рис. 7) и снижению степени превращения *n*-гексадекана до 1.2%.

При проведении реакции гидрирования 2-метилнафталина (400 °С, 2 МПа, 2 ч) замена  $\text{TiO}_2$

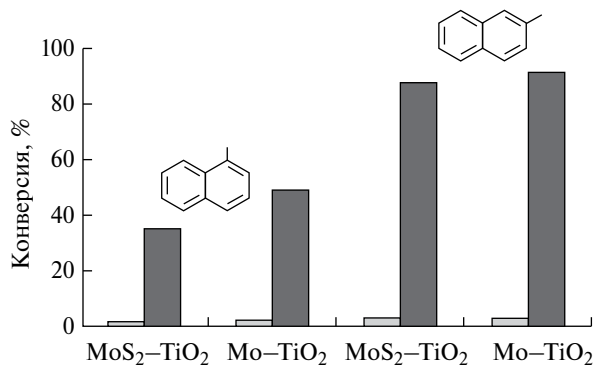
на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствовала повышению конверсии и в случае использования прекурсора  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , и  $\text{W}(\text{CO})_6$  (рис. 8). Использование маслорастворимого карбонила вольфрама приводит к значительному снижению конверсии, что, возможно, объясняется изменением его каталитических свойств при взаимодействии с нанокристаллическими оксидами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогичную каталитическую активность в гидрировании нафталина проявляют и сульфидированные Мо- и W-катализаторы [40].



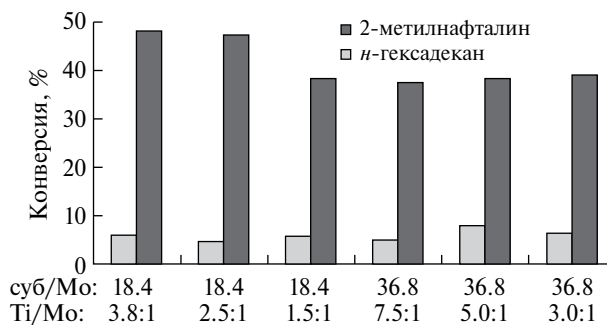
**Рис. 7.** Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на процесс превращения 10%-ных растворов 1-метил-, 1,5-диметил- и 2,3-диметилнафталинов в *n*-гексадекане на катализаторе  $\text{Mo-TiO}_2$  (1 – субстрат/Мо = 18.4,  $\text{Ti/Mo} = 3.8 : 1$ , 2 – субстрат/Мо = 18.4,  $\text{Ti/Mo} = \text{Al/Mo} = 1.9 : 1$ ,  $\text{Ti/Al} = 1:1$ ) при 380 °С и 5 МПа.



**Рис. 8.** Влияние прекурсоров на конверсию 2-метилнафталина (400 °С, 2 МПа, 2 ч). Условия реакции:  $\text{Mo-TiO}_2$ ,  $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{W-TiO}_2$ ,  $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ ; субстрат/Мо = субстрат/В = 18.4,  $\text{Ti/Mo} = \text{Al/Mo} = \text{Ti/W} = \text{Al/W} = 3.8/1$ .



**Рис. 9.** Влияние осернения катализатора на превращение 10%-ных растворов 1-метил- и 2-метилнафталинов (катализаторы Mo-TiO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, субстрат/Mo = 18.4/1, Ti/Mo = 3.8:1, 380 °C, 5 МПа, 2 ч).



**Рис. 10.** Влияние соотношения суб/Mo и Ti/Mo на конверсию 2-метилнафталина (MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 400 °C, 2 МПа, 2 ч).

Полученные *in situ* сульфидированные катализаторы также были исследованы в реакциях гидрирования различных нафталинов. В качестве каталитически активных центров в данных катализаторах выступали частицы сульфида молибдена MoS<sub>2</sub>, локализованные на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub> (рис. 2). Как видно из рис. 9 ненанесенный сульфидированный катализатор MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> характеризуется меньшей активностью: 1-метил- и 2-метилнафталин превращаются в меньшей степени по сравнению с Mo-TiO<sub>2</sub> (380 °C, 5 МПа, 2 ч) при сохранении влияния положения заместителя в субстрате. Выход декалинов не превышал 10%.

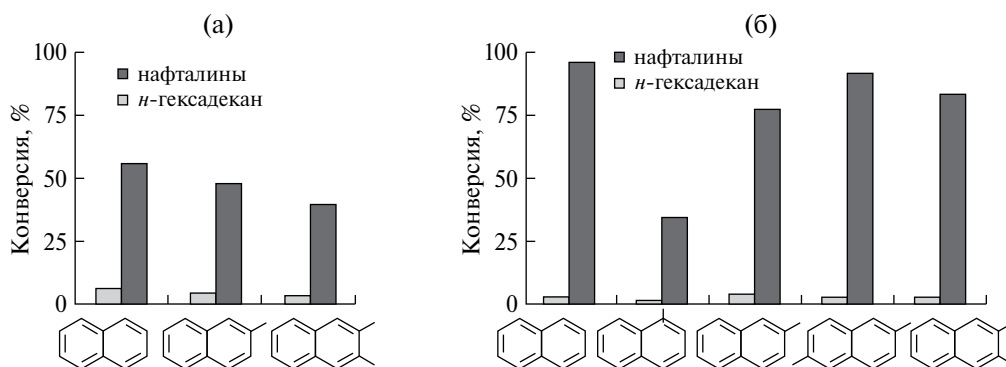
Влияние соотношения субстрат/Mo представлено на рис. 10 на примере катализатора MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Наибольшая конверсия была достигнута при соотношении субстрат/Mo, равном 18.4/1 и соотношении Ti/Mo – 3.8/1 и 2.5/1 (400 °C, 2 МПа, 2 ч). С увеличением соотношения субстрат/Mo конверсия значительно падала.

При переходе от незамещенного нафталина к 2,3-диметилнафталину (рис. 11а) резко снижается конверсия, что обусловлено влиянием стери-

ческих препятствий (MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, субстрат/Mo = 18.4/1, Ti/Mo = 3.8/1, 400 °C, 2 МПа, 2 ч). Конверсия n-гексадекана в данных условиях не превышает 4–7%.

При снижении температуры и повышении давления (рис. 11б) конверсия нафталина увеличивается до 96%, 2-метилнафталина – до 80%, а 2,3-диметилнафталина – до 90% (380 °C, 5 МПа, 2 ч), а степень превращения n-гексадекана снижается до 2–3%. Из рис. 11 также видно влияние положения заместителей: при гидрировании 1-метилнафталина, в ходе которого значительна доля изомеризации субстрата до 2-метилнафталина.

Также было изучено влияние природы добавок (табл. 3) и прекурсоров (рис. 12) на примере гидрирования 2-метилнафталина (MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, 400 °C, 2 МПа, 2 ч). Использование предшественника оксида циркония – ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (субстрат/Zr = 70.2) способствует снижению конверсии субстрата на 24%, а при добавлении маслорастворимого этилгексеноата никеля NiC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (субстрат/Ni = 37.2) конверсия увеличивается до 53.3%, а выход декалинов – до 8.1%.



**Рис. 11.** Зависимость конверсии от типа субстрата на катализаторе MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: а) 400 °C, 2 МПа, 2 ч, субстрат/Mo = 18.4:1, Ti/Mo = 3.8/1; б) 380 °C, 5 МПа, 2 ч, субстрат/Mo = 18.4:1, Ti/Mo = 3.8/1.



**Таблица 3.** Влияние добавок к сульфидированному катализатору на гидрирование 2-метилнафталина\*

Прекурсоры	Субстрат к металлу, мольн.	Металл1/металл2, мольн.	$V_{\text{дек}}$ , %	$V_{2\text{-MT}}$ , %	$V_{6\text{-MT}}$ , %	$K_{2\text{-MH}}$ , %	$K_{\text{H-C}_{16}}$ , %
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{TiO}_2$	Mo 18.4 Ti 4.9	Ti/Mo, 3.8/1	4	14	29	48.3	6.2
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2 +$ $+ \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mo 18.4 Ti 4.9 Zr 70.2	Zr/Ti/Mo 1/14.4/3.8	3	12	31	34.1	5.9
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O} + \text{CoC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Zr 70.2 Co 37.2	Zr/Co/Mo, 1/2/4	5	12	29	45.4	6.4
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O} + \text{NiC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Zr 70.2 Ni 37.2	Zr/Ni/Mo, 1/2/4	2	7	15	24.6	8.5
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2 +$ $+ \text{CoC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Ti 4.9 Co 37.2	Ti/Mo/Co 7.6/2/1	3	7	19	28.4	6.5
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{TiO}_2 +$ $+ \text{NiC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	Mo 18.4 Ti 4.9 Ni 37.2	Ti/Mo/Ni 7.6/2/1	8	14	32	53.3	2.9

\* Субстрат: 10%-ный раствор 2-метилнафталина в *n*-гексадекане, 1.25 ммоль; условия реакции: 2 ч, 2 МПа  $\text{H}_2$ ,  $T = 400$  °С.  $K_{2\text{-MH}}$  – конверсия 2-метилнафталина, %;  $K_{\text{H-C}_{16}}$  – конверсия 2-метилнафталина, %;  $V_{\text{дек}}$  – выход декалинов, %;  $V_{2\text{-MT}}$  – выход 2-метилтетралина, %;  $V_{6\text{-MT}}$  – выход 6-метилтетралина, %.

По сравнению с гексакарбонилем молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  использование прекурсора  $\text{W}(\text{CO})_6$  не показало высоких результатов (рис. 12) (субстрат/Мо = субстрат/W = 18.4/1, Ti/Mo = Al/Mo = Ti/W = Al/W 3.8/1).

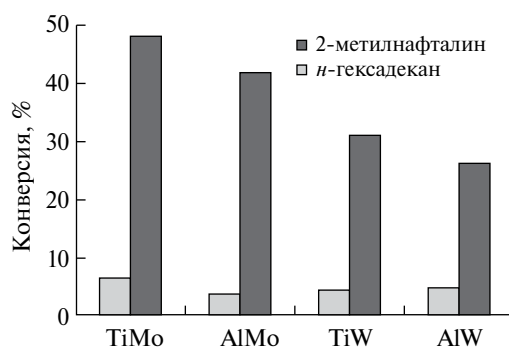
Замена  $\text{TiO}_2$  на более кислый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также привела к снижению конверсии субстрата в отличие от нессульфидированных катализаторов, в которых использование нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствовало повышению конверсии (рис. 8).

С увеличением времени реакции с 2 до 6 ч конверсия 2-метилнафталина увеличивается с 38 до 46.8%, а *n*-гексадекана – с 6.1 до 7.3% ( $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$ , субстрат/Мо = 36.8, 400°С, 2 МПа, 2 ч).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом *in situ* были получены промотированные никелем и кобальтом ненанесенные катализаторы  $\text{Mo-TiO}_2$  и  $\text{W-TiO}_2$ , а также их сульфидированные аналоги. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в сульфидированных катализаторах  $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$  весь молибден находится в составе сульфида  $\text{MoS}_2$ , что говорит о 100%-ном сульфидировании металла. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено образование высокодисперсных частиц  $\text{MoS}_2$ , расположенных на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Показано, что катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования

незамещенного нафталина, 1-метил-, 2-метил-, 1.5-диметил- и 2.3-диметилнафталина и селективность в отношении образования тетралинов. Было исследовано влияния добавок оксидов алюминия и циркония. Изучено влияние соотношения субстрат/прекурсор и прекурсор/кислый оксид на активность сформированного катализатора. Показано влияние наличия и положения метильных заместителей в субстратах, условий реакции, в т.ч. температуры и давления, на их конверсию. Установлено, что активность сульфидированного катализатора в превращении 1-метил- и 2-метилнафталинов уступает нессульфидированному аналогу. Кроме того, частичная замена  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к снижению конверсии субстратов в отличие



**Рис. 12.** Влияние прекурсоров на конверсию 2-метилнафталина (400 °С, 2 МПа, 2 ч).

от несурьфидированных катализаторов, в которых использование нанокристаллического  $Al_2O_3$  способствовало повышению конверсии

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian R., Shen B., Wang F., Lu Ch., Xu Ch. // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 55.
2. Vissenberg M.J., van de Meer Y., Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van Santen A.M., van Veen J.A.R. // *J. Catal.* 2001. V. 198. P. 151.
3. Hensen E.J.M., van der Meer Y., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. // *Appl. Catal., A: General*. 2007. V. 322. P. 16.
4. Miki Y., Sugimoto Y. // *Fuel Process. Technol.* 1995. V. 43. P. 137.
5. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // *Нефтехимия*. 2014. V. 54. № 5. P. 327. [*Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
6. Castillo-Villalon P., Ramirez J., Cuevas R., Vazquez P., Castaneda R. // *Catal. Today*. 2015. V. 259. P. 140.
7. Zhang H., Wang Zh., Li Sh., Jiao Y., Wang J., Zhu Q., Li X. // *Appl. Therm. Eng.* 2017. V. 111. P. 811.
8. Хаджиев С.Н. // *Наногетерогенный катализ*. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
9. 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].
10. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Будко И.И. // *Известия Волгоградского Гос. Технического Университета*. 2016. Т. 12. С. 7.
11. Rezaei H., Liu X., Ardakani Sh.J., Smith K.J., Bricker M. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 244.
12. Hur Y.G., Lee D.-W., Lee K.-Y. // *Fuel*. 2016. V. 185. P. 794.
13. Ozkan U.S., Zhang L., Ni S., Moctezuma E. // *Energy Fuels*. 1994. V. 8. P. 830.
14. Genuit D., Afanasiev P., Vrinat M. // *J. Catal.* 2005. V. 235. P. 302.
15. Sun M., Nelson A.E., Adjaye J. // *J. Catal.* 2004. V. 226. P. 41.
16. Koranyi T.I., Manninger I., Paal Z., Marks O., Gunter J.R. // *J. Catal.* 1989. V. 116. P. 422.
17. Bagheri S., Julkapli N.M., Abd Hamid S.B. // *Scientific World J.* 2014. V. 2014. P. 1.
18. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 8659.
19. Francisco M., Vastelaro V. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 2514.
20. Jang I., Park J.-H., Song K., Kim S., Lee Y., Oh S.-G. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 147. P. 691.
21. Metzler D.M., Li M., Erdem A., Huang C.P. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 170. P. 538.
22. Panpranot J., Kontapakdee K., Praserttham P. // *Appl. Catal., A: General*. 2006. V. 314. P. 128.
23. Yoshida A., Takahashi Y., Ikeda T., Azemuto K., Naito Sh. // *Catal. Today*. 2011. V. 164. P. 332.
24. Okte A.N., Karamanis D., Tuncel D. // *Catal. Today*. 2014. V. 230. P. 205.
25. Zhang B.S., Yi Y.J., Zhang W., Liang C.H., Su D.S. // *Mater. Charact.* 2011. V. 62. № 7. P. 684.
26. Aviles-Garcia O., Espino-Valencia J., Romero R., Rico-Cedra J.L., Arroyo-Albiter M., Natividad R. // *Fuels*. 2017. V. 198. P. 31.
27. Cheng X., Yu X., Xing Z. // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 372. P. 1.
28. Zhu Y., Wang Sh., Zhong Y., Cai R., Li L., Shao Z. // *J. Power Sources*. 2016. V. 307. P. 552.
29. Jiang Zh., Huang W., Zhang Zh., Zhao H., Tan D., Bao X. // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 844.
30. Ninh T.K.T., Massin L., Laurenti D., Vrinat M. // *Appl. Catal., A: General*. 2011. V. 407. P. 29.
31. Li P., Chen Y., Zhang C., Huang B., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C. // *Appl. Catal., A: General*. 2017. V. 533. P. 99.
32. Oku M., Matsuta H., Wagatsuma K., Waseda Y., Kohiki Sh. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999. V. 105. P. 211.
33. Santoni A., Rondino F., Maleba C., Valentini M., Mittiga A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 795.
34. Baker M.A., Gilmore R., Lenardi C., Gissler W. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 150. P. 255.
35. Zhang X., Shao Ch., Li X., Miao F., Wang K., Lu N., Liu Y. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 137.
36. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 14.
37. Zhang L., Long X., Li D., Gao X. // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. № 11. P. 927.
38. Kim H.K., Lee Ch.-Wh., Kim M., Oh J.H., Song Sh.A., Jang S.-Ch., Yoon Ch.W., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Choi D.-K., Shul Y.-G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 18846.
39. Wu Y., Hu G., Xie Y., Guo M., Luo M. // *Solid State Sci.* 2011. V. 13. P. 2096.
40. Liu H., Liu Ch., Yin Ch., Liu B., Li X., Li Y., Chai Y., Liu Y. // *Catal. Today*. 2016. V. 276. P. 46.