

УДК 544.47;544.478.1;665.658.2

## АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ И СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА БЕТА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2018 г. 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: onishchenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

Сульфидные Ni–W-катализаторы получены с использованием двух способов формирования – традиционного нанесения активных компонентов и *in situ* в реакционной среде. Катализаторы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа. Их активность сопоставлена в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО) в периодическом режиме при варьировании температуры (380–400°C), времени реакции (3–10 ч), а также содержания цеолита (4–8 мас. %) и NiW (0.85–1.7 мас. %). Было показано превосходство полученного *in situ* катализатора в гидрокрекинге и гидрообессеривании ВГО, обусловленное доступностью активных центров катализатора.

**Ключевые слова:** гидрокрекинг, вакуумный газойль, цеолиты, высокодисперсные катализаторы.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040196

Увеличение глубины переработки нефти и повышение качества выпускаемых нефтепродуктов являются одними из ключевых направлений современной нефтеперерабатывающей отрасли [1]. В этой связи, в структуру нефтепереработки вводится процесс гидрокрекинга тяжелых дистиллятов, позволяющий получать широкий спектр продуктов повышенного спроса (бензин, керосиновое и дизельное топливо) [2]. Существующий в настоящее время большой ассортимент катализаторов гидрокрекинга обусловлен разнообразием их назначения. Выбор катализатора зависит от вида сырья, выбора целевого продукта и типа установки для переработки [3, 4]. Катализаторы гидрокрекинга состоят из двух компонентов: кислотного и гидрирующе-дегидрирующего, причем их различное сочетание обеспечивает селективность процесса. В качестве гидрирующего компонента обычно используют металлы VIII группы (Ni, Co, Pd) [5, 6] и оксиды или сульфиды некоторых металлов VI группы (Mo, W) [5, 7]. Известно, что большей гидрирующей активностью обладает комбинация никеля и вольфрама [7, 8]. В качестве кислотного компонента, который отвечает за протекание реакций крекинга и изомеризации, используют цеолиты Y [9, 10], Beta [11, 12], аморфные алюмосиликаты [13, 14], оксид алюминия [5]. В гидрокрекинге чаще используют цеолиты, поскольку они обладают большей крекирующей активностью в сравнении с остальными носителями.

В силу того, что в присутствии тяжелого углеводородного сырья катализаторы подвергаются дезактивации за счет блокировки активных центров отложениями кокса и продуктами уплотнения, в последнее время начал активно развиваться новый подход к переработке – наногетерогенный катализ. В этом случае используются полученные *ex situ* или *in situ* нано- и мезоразмерные каталитические системы, не стабилизированные носителем [15]. Данный подход позволяет существенно увеличить степень превращения сырья и избежать дезактивации катализатора [16]. Предполагают, что такие катализаторы выполняют роль переносчика водорода и дезактивируют в жидкой фазе образовавшиеся в процессе термического крекинга свободные радикалы [15].

Одним из подходов к получению наноразмерных ненанесенных катализаторов гидрокрекинга *in situ* является использование прекурсоров, растворимых в водной или углеводородной среде [17]. В качестве таких соединений-предшественников применяют неорганические соли никеля, вольфрама, молибдена, железа, кобальта [18, 19] или маслорастворимые соли – этилгексаноаты кобальта, молибдена, никеля, нафтенат железа [20], карбонилы и ацетилацетонаты [16]. Стойкость органорастворимых прекурсоров достаточно высока, однако катализаторы, полученные из более дешевых водорастворимых солей, уступают в активности, ввиду формирования более круп-

ных частиц. Авторами [21] предложено обойти указанную проблему путем сочетания двух типов катализаторов – сформированных из органических солей и традиционных нанесенных катализаторов гидрокрекинга. Вероятно, что возможно использование и различных типов добавок – материалов, характеризующихся кислотными свойствами.

В настоящей работе сопоставлена активность традиционного нанесенного и полученного *in situ* из маслорастворимых прекурсоров Ni–W-катализаторов с коммерческим цеолитом Beta в качестве кислотного компонента в гидрокрекинге вакуумного газойля (ВГО) в периодическом режиме.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика получения катализаторов.** Нанесенный катализатор получали методом пропитки по влагоемкости переведенного в H-форму цеолита Beta (CP 814C, Zeolyst) растворами метавольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 85\% \text{WO}_3$ , Aldrich) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.). Пропитанный растворитель носитель выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч, далее высушивали при 70°C в течение 8 ч после чего образец прокаляли 4 ч при 550°C. Прокаленный катализатор содержал 20 мас.% никеля и вольфрама по отношению к массе цеолита, при этом мольное отношение Ni/W было равно 2. Полученный катализатор был обозначен как H–NiW–Beta, где H – способ получения катализатора (нанесение).

Ненанесенный катализатор получали *in situ*. Для этого рассчитанное (в соответствии с составом нанесенного катализатора) количество маслорастворимых прекурсоров 2-этилгексаноата никеля(II)  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, Aldrich), гексакарбонил вольфрама  $\text{W}(\text{CO})_6$  (99.9%, Aldrich), элементную серу в количестве 2.5 мас.% и навеску цеолита добавляли в сырье. Полученную смесь для гомогенизации обрабатывали при помощи ультразвукового лабораторного диспергатора ЛУЗД-1.5 и переносили в реактор для проведения каталитического эксперимента. Ненанесенный Ni–W-катализатор был обозначен П–NiW–Beta, где П – прекурсоры.

**Методы физико-химического анализа носителя и катализаторов.** Текстуальные характеристики цеолита Beta и нанесенного катализатора определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 производства Micromeritics. Расчет параметров проводили по методу БЭТ с использованием программного обеспечения прибора.

Кислотные свойства цеолита были изучены с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ). Исследования проводили на сорбционном анализаторе

УСГА-101 фирмы “Унисит”. Перед адсорбцией аммиака образцы прокаляли *in situ* в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 1 ч, а затем охлаждали до 60°C в токе азота. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного гелием (1 : 1) при 60°C в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака осуществляли при 100°C в токе гелия в течение 1 ч. Кривые термодесорбции аммиака получали в температурном интервале 100–800°C в токе гелия при скорости подъема температуры 8°/мин.

Структуру выделенных после реакции катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на настольном электронном микроскопе Hitachi TM3030. Перед съемкой напылением в вакууме на поверхность образцов наносили слой золота. Информацию о локальном элементном составе и распределении элементов на поверхности образцов получали с помощью энергодисперсионного спектрометра с программно-аппаратным комплексом Quantax 70.

Исследование отработанного ненанесенного катализатора проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на электронном микроскопе JEM 2100 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи спектрометра PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали немонахроматизированное  $\text{AlK}\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 300 Вт. Порошки впрессовывались в индиевую 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 каталитического эксперимента.** Гидрокрекинг гидроочищенного вакуумного газойля проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа. Навеску катализатора в виде мелкодисперсного порошка (в случае образца H–NiW–Beta) и навеску ВГО либо смесь ВГО и диспергированных прекурсоров катализатора помещали в стальной автоклав объемом 30 мл. Сульфидирование катализаторов проводили непосредственно в реакционной среде, добавляя элементную серу в количестве 2.5 мас.% в пересчете на сырье. Автоклав предварительно продували и затем заполняли водородом до уровня давления 5.0 МПа. Варьировали температуру процесса (380–400°C), время реакции (3–10 ч), а также содержание цеолита (4–8 мас.%) и NiW (0.85–1.7 мас.%) в реакционной среде. Временем начала эксперимента считали момент установления требуемой температуры реакции. После

**Таблица 1.** Характеристики цеолита Beta и катализатора H–NiW–Beta

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г
Beta	570	0.34	0.21
H–NiW–Beta	419	0.23	0.16

$S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная поверхность;  $V_{\text{общ}}$  – общий объем пор;  $V_{\text{микро}}$  – объем микропор.

окончания эксперимента автоклав охлаждали до комнатной температуры. Далее в автоклав добавляли точное количество циклогексана для количественного извлечения продукта и катализатора.

$$K_{\text{ВГО}} = \frac{\text{Остаток ( мас. \% в сырье)} - \text{остаток ( мас. \% в продукте)}}{\text{Остаток ( мас. \% в сырье)}} \times 100\%.$$

Определение концентрации серы в сырье и жидких продуктах конверсии проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА) Спектроскан S по стандарт-

Катализатор отделяли от продуктов путем центрифугирования.

**Методика анализа продуктов конверсии.** Фракционный состав сырья и продуктов конверсии (бензиновая <180°C, дизельная 180–360°C, остаточная >360°C фракции) определяли методом имитированной дистилляции на газовом хроматографе Кристал Люкс 4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение компонентов анализируемой пробы проводили на хроматографической колонке SPB-1 (диметилполисилоксан, 30 м × 0.25 мм) производства фирмы Supelco. Обсчет хроматограмм проводили в автоматическом режиме. Степень превращения ВГО определяли по содержанию остатка (фракция >360 °C) в сырье и продуктах конверсии ( $K_{\text{ВГО}}$ ):

ной методике в соответствии с ГОСТ Р51947 (ASTM D4294). Степень гидрообессеривания (ГДС) рассчитывали по содержанию серы в сырье и продуктах конверсии:

$$\text{ГДС} = \frac{S \text{ мас. \% в сырье} - S \text{ мас. \% в продукте}}{S \text{ мас. \% в сырье}} \times 100\%.$$

Содержание ароматических углеводородов определяли в соответствии с ASTM D5292 методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах <sup>1</sup>H на приборе MSL-300 (Bruker). Спектры высокого разрешения получали в растворе в CDCl<sub>3</sub>, химические сдвиги считали от сигнала остаточных протонов хлороформа 7.27 м.д. по импульсной программе PAPS.PC с последующим Фурье-преобразованием. Интегрирование спектров проводили в области значений химических сдвигов 0.5–5.0 м. д., что соответствует атомам водорода при алифатических углеродных атомах, и в области 5.0–10.0 м. д., что относится к атомам водорода при ароматическом кольце. Степень гидродеароматизации ( $\eta$ ) рассчитывали по изменению относительного содержания протонов при ароматическом кольце в продуктах конверсии ( $C_{\text{H прод.}}$ ) и исходном сырье ( $C_{\text{H сырье}}$ )

$$\eta = \frac{C_{\text{H сырье}} - C_{\text{H прод.}}}{C_{\text{H сырье}}} \times 100\%.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Свойства носителя и нанесенного катализатора.** В качестве кислотного компонента катализато-

ров был выбран широкопористый цеолит Beta (CP 814C, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 38 мол.), обладающий трехмерной пористой структурой и характеризующийся наличием двух типов каналов размером 7.6 × 6.4 и 5.5 × 5.5 Å. Более детальный анализ текстуры цеолита и полученного на его основе нанесенного катализатора H–NiW–Beta возможен на основании результатов метода низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы образцов соответствуют 1-му типу по классификации ИЮПАК (рис. 1а) [22], характерному для микропористых систем. На основании результатов анализа определены и текстурные характеристики образцов, представленные в табл. 1. Частичная блокировка пористой системы цеолита при нанесении вольфрама и никеля приводит к наблюдаемому (табл.1) уменьшению удельных величин поверхности, общего объема пор и объема микропор.

Кислотные свойства цеолита и нанесенного катализатора оценивали с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака. Общая концентрация кислотных центров  $a_0(\text{NH}_3)$ , оцениваемая по площади под кривой ТПД (рис. 1б), составила 630 мкмоль/г. Профиль кривой ТПД типичен для цеолитных материалов. Максимумы при 210 и 370 °C указывают на наличие слабых и средней силы кислотных центров,

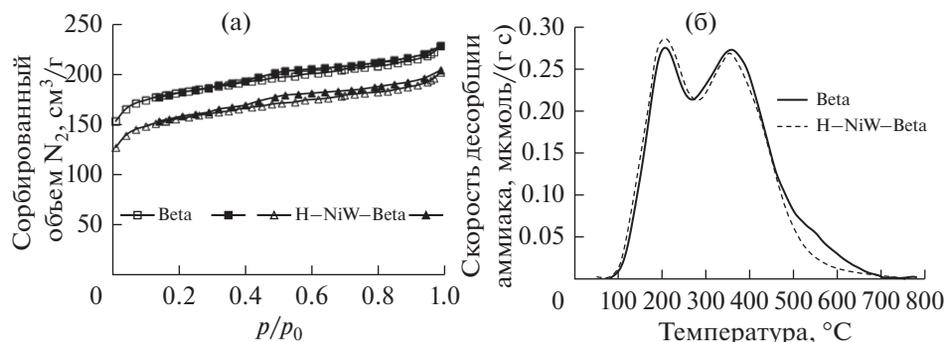


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а) и кривые ТПД аммиака (б) образцов Beta и H–NiW–Beta.

соответственно. Высокотемпературная область (более 500 °С) соответствует сильным кислотным центрам. Следует отметить, что максимумы в низкотемпературной области на кривых ТПД могут, в том числе, соответствовать физически адсорбированному аммиаку. После нанесения никеля и вольфрама характер спектра несколько меняется: увеличивается количество аммиака, десорбированного при низких температурах, и снижается количество аммиака, десорбированного в высокотемпературной области, что наиболее вероятно обусловлено взаимодействием металлов с кислотными центрами цеолита (рис.1б).

**Сравнение активности катализаторов.** Сравнение активности полученных сульфидных NiW нанесенных цеолитных катализаторов и синтезированных *in situ* на основе цеолитов и маслорастворимых прекурсоров материалов проводили на основании результатов, полученных при гидрокрекинге вакуумного газойля (табл. 2) в периодическом режиме в интервале температур 380–400 °С при начальном давлении водорода в реакционной системе 5.0 МПа.

При использовании в реакции нанесенного H–NiW–Beta-катализатора отношение сырье/катализатор варьировали таким образом, чтобы в реакционной зоне находилось 4–8% цеолита и 0.85–1.7% никеля и вольфрама по отношению к массе

сырья. В соответствии подбирали навески цеолита, прекурсоров никеля и вольфрама для формирования катализатора *in situ*.

Известно, что гидрокрекинг вакуумного газойля (ВГО), благодаря протеканию реакций крекинга, приводит к изменению его фракционного состава и получению углеводородов бензиновой и дизельной фракций. При этом также происходит удаление гетероатомных соединений. На начальном этапе исследования было установлено, что в интервале температур 380–400 °С в отсутствие катализатора вакуумный газойль не подвергается процессу термического крекинга. На полученных катализаторах в процессе гидроконверсии в температурном интервале 380–400 °С образуется не более 2% газообразных продуктов крекинга.

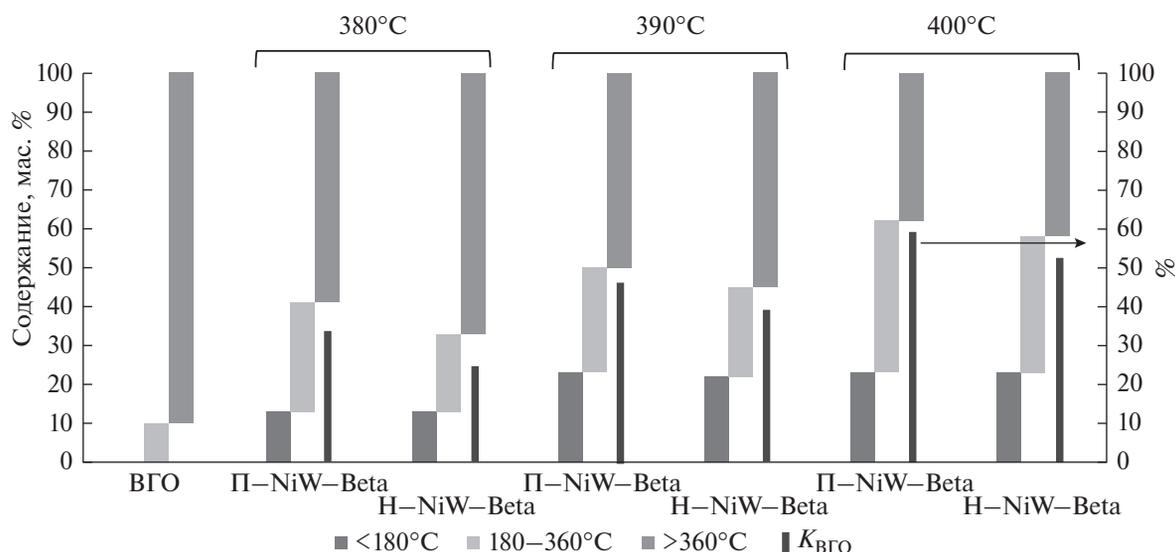
Методом имитированной дистилляции определяли фракционный состав образующихся продуктов в присутствии рассматриваемых катализаторов. По полученным результатам (рис. 2), степень превращения газойля ( $K_{ВГО}$ ) зависит от природы катализатора, температуры процесса, времени контакта сырья и катализатора и его количества, введенного в реакционную среду.

Увеличение температуры реакции приводит к росту степени превращения ВГО. Превосходство в активности полученного *in situ* катализатора может быть связано с доступностью системы пор цеолита для молекул реагентов и продуктов конверсии, поскольку для нанесенного образца некоторая доля кислотных центров на внутренней поверхности подложки оказывается блокированной (табл. 1). При переходе от 390 к 400 °С содержание в продуктах бензиновой фракции не меняется и составляет 22–23 мас. %. Доля средних дистиллятов при этом возрастает на 12% и составляет 39 и 35% на катализаторах П–NiW–Beta и H–NiW–Beta соответственно.

Фракционный состав жидких продуктов конверсии в зависимости от времени реакции приведен в табл. 3. Как для нанесенного, так и для полученного с использованием прекурсоров ката-

Таблица 2. Характеристики негидроочищенного вакуумного газойля

Показатель	Результаты испытаний, °С
Фракционный состав, перегоняется при температуре, °С:	
– НК	333
– 10%	360
– 50%	437
– КК	537
Содержание серы, мас. %	1.86



**Рис. 2.** Температурная зависимость конверсии и фракционного состава жидких продуктов на нанесенном и полученном *in situ* катализаторах (7 ч, 5.0 МПа, 6 мас. % цеолита, 1.3 мас. % Ni–W).

лизаторов увеличение времени приводит к росту степени превращения ВГО. Невысокая активность катализаторов при небольших временах реакции (3–5 ч) наиболее вероятно связана с низкой степенью сульфидирования Ni–W-катализаторов в указанных условиях. Увеличение времени реакции до 10 ч приводит к существенному росту степени превращения ВГО, которая достигает 71% для П–NiW–Y-катализатора. При времени реакции 10 ч на нанесенном катализаторе преимущественно образуется фракция <180°C (табл. 3).

При сульфидировании катализаторов непосредственно в реакционной зоне формирование активных в гидрировании и гидрообессеривании фаз происходит при увеличенных временах реакции (5 и более часов, табл. 3). В условиях 10 ч экспериментов общее содержание серы в продуктах

не превышает 450 м.д., что согласно литературным данным позволило бы получить бензин с содержанием серы 25 м.д. [23]. При этом следует отметить, что температура реакции (в исследованном интервале 380–400°C) не значительно сказывается на активности катализаторов в гидродесульфуризации.

Количество каталитически активных компонентов, введенных в реакционную среду, оказывает одинаковое влияние на состав продуктов гидропревращения, как в присутствии нанесенного, так и сформированного *in situ* образцов. При двукратном уменьшении концентрации компонентов катализаторов содержание средних дистиллятов возрастает на 3–4%, а содержание бензиновой фракции снижается в три раза (рис. 3).

**Таблица 3.** Фракционный состав и степень обессеривания продуктов в зависимости от времени проведения реакции (390°C, 5.0 МПа, 6 мас. % цеолита, 1.3 мас. % Ni–W)

Катализатор	Время реакции, ч	Степень превращения и фракционный состав жидких продуктов конверсии, %				ГДС, %
		K <sub>ВГО</sub>	<180°C	180–360°C	>360°C	
H–NiW–Beta	3	19	5	22	73	65
	5	28	12	23	65	81
	7	39	22	23	55	87
	10	59	39	24	37	95
П–NiW–Beta	3	28	5	30	65	72
	5	37	12	31	57	87
	7	45	23	27	50	91
	10	71	36	38	26	99

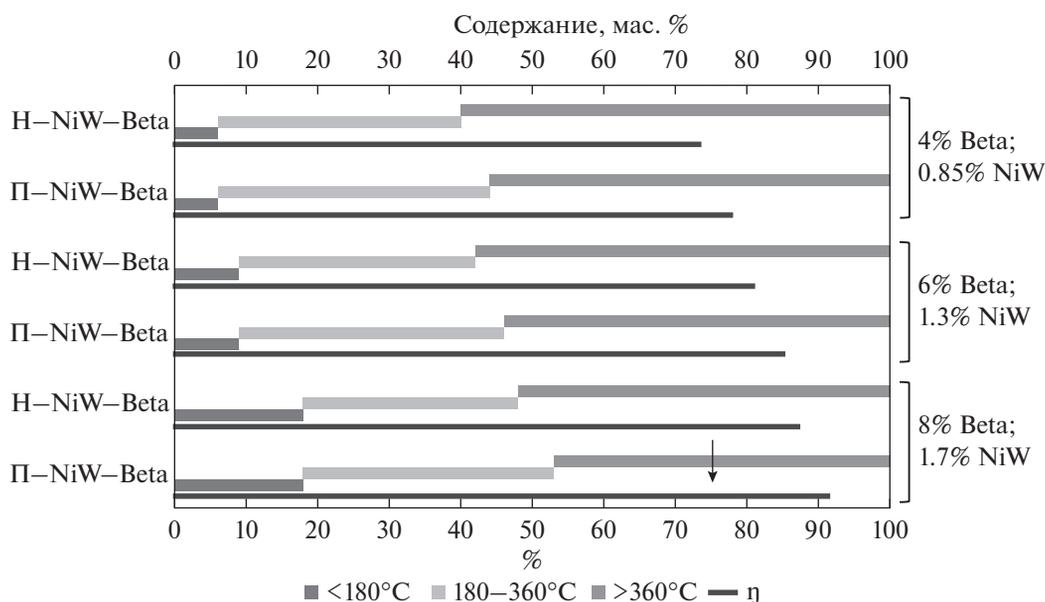


Рис. 3. Зависимость степени гидродеароматизации и содержания фракций продуктов гидроконверсии от содержания цеолита и Ni-W в реакционной среде (400°C, 5.0 МПа, 5 ч).

Такие свойства нефтепродуктов как вязкость, температурный интервал кипения и стабильность во многом определяются содержанием ароматических углеводородов. В исходном сырье относительно содержание протонов при ароматическом кольце по данным метода спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР составляло 10%. Анализ продуктов конверсии показал, что степень гидродеароматизации продуктов превращения увеличивается с ростом содержания компонентов катализатора (рис. 3). Необходимо отметить, что гидрирующая активность сформированных из прекурсоров катализаторов превосходит активность нанесенных систем. По литературным данным известно, что наноразмерные никель-вольфрамовые сульфидных катализаторах, полученные из маслорастворимых предшественников являются высоко эффективными в гидрировании ароматических углеводородов [24].

**Свойства сульфидных катализаторов.** Как было отмечено, формирование активных центров сульфидных нанесенного и полученного *in situ* катализаторов происходит непосредственно в условиях реакции, таким образом, анализ образцов проводили после проведения процесса и их

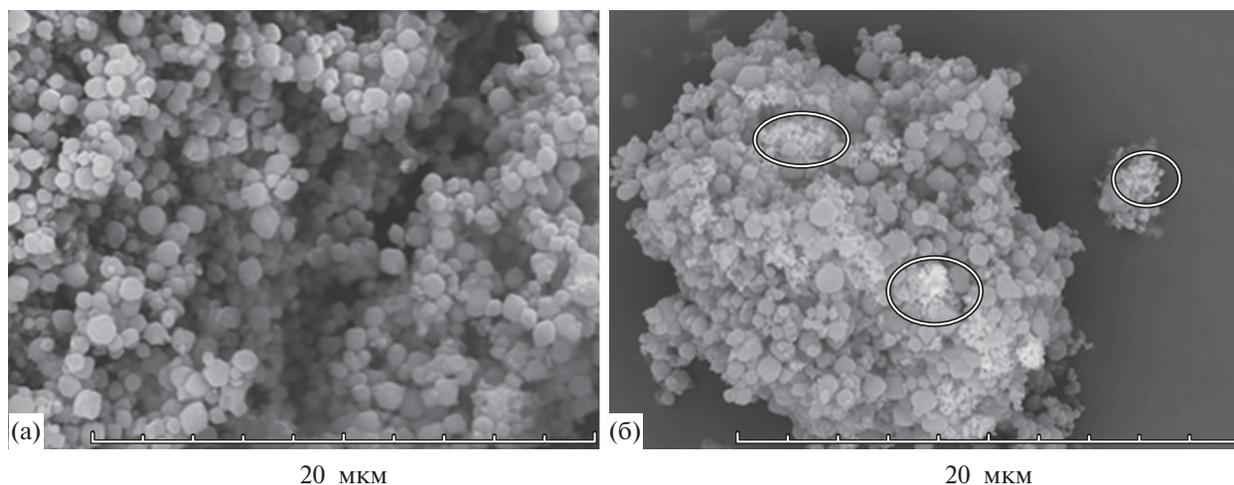
отделения от продуктов превращения в условиях: 400°C, 5.0 МПа, 5 ч. По своей текстуре нанесенный катализатор H-NiW-Beta (рис. 4а) представляет собой объединенные в агломераты сферические частицы, размер которых варьируется в интервале 0.5–1.5 мкм. На микрофотографии СЭМ нанесенного катализатора П-NiW-Beta (рис. 4б) видны участки, где сосредоточены частицы сульфидов никеля и вольфрама (некоторые обозначены овалом). Это подтверждено результатами энергодисперсионного анализа поверхности катализатора, которые свидетельствуют о распределении на них лишь атомов никеля, вольфрама и серы. В случае образца H-NiW-Beta, полученного пропиткой цеолита, все элементы оказываются равномерно распределенными на поверхности катализатора. В табл. 5 приведено содержание элементов, полученное при анализе нескольких участков поверхности катализаторов.

Для сформированного *in situ* катализатора содержание никеля, вольфрама и серы в поверхностном слое оказывается выше (табл. 4), что по предположению может определять и большую гидрирующую активность (рис. 3) в сравнении с образцом H-NiW-Beta.

Более детальное изучение катализатора П-NiW-Beta методом ПЭМ подтвердило, что объединенные в агломераты пластинки  $\text{WS}_2$  (в том числе, промотированные никелем), преимущественно локализованы не на поверхности кристаллитов цеолита (рис. 5а). На основании статистического анализа микрофотографий (рис. 5б) было построено распределение частиц по их длине и количеству слоев в мультислойных агломера-

Таблица 4. Содержание элементов (ат. %) на поверхности катализатора по данным энергодисперсионного анализа

Катализатор	Si	O	W	S	Ni	Al
H-NiW-Beta	27–30	57–61	1–2	5–7	2–4	2–4
П-NiW-Beta	32–34	40–45	2–4	7–10	3–6	2–4



**Рис. 4.** Микрофотографии СЭМ выделенного после реакции (400°C, 5.0 МПа, 5 ч) катализаторов Н–NiW–Beta (а) и П–NiW–Beta (б).

тах (рис. 5в). Средняя длина сульфидного слоя составляет 2 нм, а среднее количество слоев в сульфидном пакете равно трем.

Исследование состава поверхности методом РФЭС образца катализатора, сформированного *in situ* (400°C, 5.0 МПа, 5 ч), показало присутствие сигналов, соответствующих соединениям кислорода, углерода, серы, никеля и вольфрама. В табл. 6 приведены данные о концентрации фаз, обнаруженных на поверхности образца, рассчитанные по спектрам, а также энергии связи и химические состояния атомов. При деконволюции  $W_{4f}$  уровня было установлено присутствие трех форм вольфрама: сульфидной, оксисульфидной и оксидной (табл. 5) [25], при этом содержание сульфидной формы и вольфрама в кислородном окружении практически одинаково.

Деконволюция  $S_{2p}$ -уровня показала, что сера преимущественно присутствует в виде сульфида  $S^{2-}$ , а также оксисульфида (табл. 5) [26].

Никель на поверхности также находится в сульфидном и кислородном окружении в трех состояниях: сульфид  $NiS$ ,  $Ni-W-S$ -фаза, и оксид  $NiO$ , о чем свидетельствуют значения энергий связи [25], определенные при деконволюции  $Ni_{2p}$  уровня. Доля сульфидной фазы  $NiS$  составляет 19.5%. В большей степени никель содержится в составе сложного сульфида  $Ni-W-S$  (42.0%), где атомы  $Ni$  находятся в окружении атомов вольфрама (табл. 6). Согласно литературным данным такое содержание смешанной никель-вольфрам сульфидной фазы обеспечивает высокую гидрирующую активность катализаторов [24], что согласуется с данными по степени гидродеароматизации ВГО, полученными в присутствии катализатора П–NiW–Beta (рис. 3).

Таким образом, сопоставлена активность нанесенных и полученных *in situ* никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов с использованием цеолита Beta в процессе гидрокрекинга ВГО в периодическом режиме. Установлено, что способ получения катализатора оказывает влияние на доступность кислотных центров и сульфидных

**Таблица 5.** Значения энергий связи элементов, их состояние и содержание в образце П–NiW–Beta

Элемент	Электронный уровень	Энергия связи, эВ	Содержание, %	Состояние
$W_{4f}$	$4f_{7/2}$	31.9	50.9	$WS_2$
	$4f_{5/2}$	34.1		
	$4f_{7/2}$	32.2	22.3	$WO_xS_y$
	$4f_{5/2}$	34.2		
	$4f_{7/2}$	35.4	26.8	$WO_3$
	$4f_{5/2}$	37.6		
$Ni_{2p}$	$2p_{3/2}$	852.7	19.5	$NiS$
	$2p_{1/2}$	869.5		
	$2p_{3/2}$	853.4	42.0	$NiWS$
	$2p_{1/2}$	870.7		
	$2p_{3/2}$	855.9	38.5	$NiO$
	$2p_{1/2}$	874.3		
$S_{2p}$	$2p_{3/2}$	161.5	60.7	$S^{2-}$
	$2p_{1/2}$	162.9		
	$2p_{3/2}$	164.2	39.3	$S_2^{2-}$
	$2p_{1/2}$	169.3		

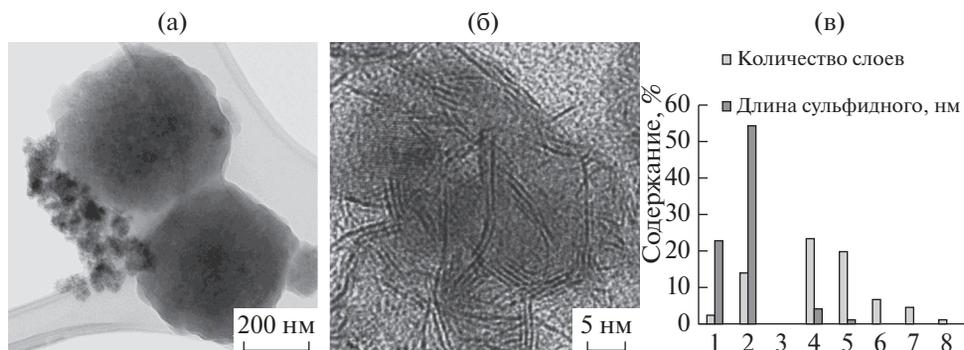


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ выделенного после реакции (400°C, 5.0 МПа, 5 ч) катализатора П–NiW–Beta (а, б) и распределение сульфидных частиц по длине и количеству слоев в сульфидном пакете (в).

фаз. Использование катализатора, полученного *in situ*, обеспечивает более глубокое протекание процессов гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания ВГО, чем в присутствии традиционного нанесенного катализатора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 21. С. 57.
2. Абдуллин А.И., Сираев И.Р. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 10. С. 41.
3. Speight J.G. Chapter 9 – Hydrocracking // The Refinery of the Future / Elsevier, Boston: William Andrew publishing, 2011. P. 275.
4. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramírez S. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 274.
5. Bricker M., Thakkar V., Petri J. // Handbook of Petroleum Processing. 2015.
6. Dik P.P., Klimov O.V., Danilova I.G., Leonova K.A., Pereyema V.Yu., Budukva S.V., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S. // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 154.
7. González-Cortés S.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 97. P. 131.
8. Yasuda H., Higo M., Yoshitomi S., Sato T., Imamura M., Matsubayashi H., Shimada H., Nishijima A., Yoshimura Y. // Catal. Today. 1997. V. 39. P. 77.
9. Agudelo J.L., Hensen E.J.M., Giraldo S.A., Hoyos L.J. // Fuel Proc. Tech. 2015. V. 133. P. 89.
10. Zhao Q., Qin B., Zheng J., Du Y., Sun W., Ling F., Zhang X., Li R. // Chem. Eng. J. 2014. V. 257. P. 262.
11. Manrique C., Guzmán A., Pérez-Pariente J., Márquez-Álvarez C., Echavarría A. // Fuel. 2016. V. 182. P. 236.
12. Manrique C., Guzmán A., Pérez-Pariente J., Márquez-Álvarez C., Echavarría A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 234. P. 347.
13. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. // Appl Catal A: General. 2002. V. 233. P. 77.
14. Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 49. [Catal. Industry. 2014. V. 6. № 3. P. 231].
15. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 465].
16. Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Parka C., Parka S., Jung J., Lee C.W. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 43. P. 1.
17. Furimsky E. Catalyst for Upgrading Heavy Petroleum Feed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.
18. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
19. Luo H., Deng W., Gao J., Fan W., Que G. // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 1161.
20. Bdwi E.A.S., Ali S.A., Quddus M.R., Al-Bogami S.A., Razzak S.A., Hossain M.M. // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 3132.
21. Kennepohl D., Sanford E. // Energy Fuels. 1996. V. 10. P. 229.
22. Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. // Adv. Col. Interface Science. 2011. V. 169. N. 1. P. 40.
23. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Буднева А.А., Просвиринов И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 457. [Kinetics Catalysis. 2011. V.52. № 3. P. 446].
24. 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].
25. Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertonici F. // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 126. P. 55.
26. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 487. P. 210.