

ВЛИЯНИЕ ХИНОЛИНА НА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ НА БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ NiMo(W)/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ

© М. С. Никульшина^{1,2}, А. В. Можяев¹, С. Lancelot²,
P. Blanchard², С. Lamonier², П. А. Никульшин^{1,3}

¹ Самарский государственный технический университет

² Université Lille1, UCCS

³ Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва

E-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 сентября 2018 г.

После доработки 22 октября 2018 г.

Принята к публикации 23 октября 2018 г.

Исследуется влияние хинолина на гидрирующую и гидрообессеривающую активность би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки, полученных с использованием гетерополикислот структуры Кеггина следующего состава: H₄SiMo₃W₉O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀ и H₄SiW₁₂O₄₀, обозначенных как SiMo₃W₉, SiMo₁₂ и SiW₁₂ соответственно, а также смеси двух монометаллических гетерополикислот (SiMo₁₂ и SiW₁₂). Каталитические свойства определяли в условиях проточной установки с микрореактором в процессе гидроочистки модельного сырья, содержащего дибензотиофен и нафталин, а также смеси с добавлением хинолина. Показано, что триметаллический NiMoW/Al₂O₃ образец на основе смешанной SiMo₃W₉ гетерополикислоты обладал в 1.5 раза большей каталитической активностью во всех исследуемых реакциях, чем его аналог, приготовленный из смеси SiMo₁₂ и SiW₁₂ гетерополикислот с тем же содержанием металлов. Триметаллический NiMoW/Al₂O₃ катализатор на основе смешанной SiMo₃W₉ гетерополикислоты превосходил по активности NiMo/Al₂O₃ образец, а также показал более высокую устойчивость к ингибирующему влиянию хинолина, чем его соответствующий аналог, приготовленный из смеси двух гетерополикислот. Установлены корреляции ингибирующего эффекта хинолина в зависимости от морфологии частиц активной фазы, а также содержания промотированных активных центров Ni(Mo)WS в би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторах.

Ключевые слова: гидроочистка, гетерополикислота, NiMoWS, дибензотиофен, нафталин, хинолин.

DOI: 10.1134/S0044461819010122

Введение новых строгих стандартов в отношении содержания серы и полициклических ароматических углеводородов в транспортных топливах способствует увеличению интереса к исследованиям в области процессов гидрооблагораживания [1]. Разработка новых катализаторов глубокой гидроочистки углеводородного сырья, в том числе тяжелых нефтяных фракций, остатков и вторичных газойлей, богатых полициклическими ароматическими соединениями и азотсодержащими ингибиторами, значительно осложняющими протекание целевых реакций [2], является актуальной задачей. В настоящее время большое внимание привлекают триметаллические NiMoW катали-

заторы. Преимущество массивных NiMoW систем, как и нанесенных, перед биметаллическими NiMo и NiW аналогами было показано в ряде работ [3–9]. Высокую активность NiMoW катализаторов принято ассоциировать с формированием триметаллической активной фазы NiMoWS, в которой атомы промотора Ni декорируют смешанный кристаллит MoWS₂, характеризующийся более оптимальной энергией связи металл–сера.

Наиболее доступными и часто используемыми оксидными предшественниками триметаллических катализаторов являются парамолибдат аммония, метавольфрамат аммония и нитрат никеля [8, 10–12].

Однако в настоящее время перспективной альтернативой традиционным предшественникам является применение гетерополисоединений благодаря наличию в их составе переходных металлов, высокой растворимости и возможности их производства в промышленных масштабах. Так, Ni-промотированные Mo- и W-катализаторы на основе гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина проявили бóльшую активность в гидрообессеривании (ГДС) 4,6-диметилдибензотиофена [13] и гидроочистке дизельных фракций [14], чем их аналоги на основе традиционных Mo (W) аммонийных солей. Эффективность применения Ni- и Co-солей P(W)Mo₁₂ ГПК для синтеза катализаторов была также описана в работах [15, 16].

Ранее было показано преимущество использования смешанной SiMo₃W₉ ГПК [17–20] в качестве исходного предшественника смешанных частиц сульфидной активной фазы. Непромотированные MoW/Al₂O₃ и Ni-промотированные NiMoW/Al₂O₃ катализаторы на основе биметаллической ГПК демонстрировали более высокую активность в реакциях ГДС дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования (ГИД) нафталина по сравнению с образцами сравнения на основе SiMo₁₂ или SiW₁₂ ГПК. Благодаря пространственной близости атомов Mo и W в структуре SiMo₃W₉ ГПК происходит формирование смешанной MoWS₂ фазы, состав и строение которой подтверждены с помощью сканирующего просвечивающего электронного микроскопа и высокоуглового кольцевого детектора темного поля HAADF (high-angle annular dark field) [17].

Целью настоящего исследования являлось изучение ингибирующего влияния хинолина на гидроочистку смеси ДБТ и нафталина в присутствии Ni-промотированных би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с

применением SiMo₃W₉ ГПК, а также монометаллических SiMo₁₂, SiW₁₂ ГПК и их смеси в соотношении Mo₃/W₉. Изучались взаимосвязи между составом, геометрическими размерами и степенью промотирования никелем наноразмерных частиц активной фазы и ингибирующим эффектом хинолина, а также факторы, отвечающие за устойчивость работы катализаторов в присутствии сильного азотсодержащего ингибитора.

Экспериментальная часть

NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторы с одинаковым поверхностным содержанием металлов [4 ат (Mo + W)/нм²] были синтезированы методом однократной пропитки по влагоемкости гранул промышленного оксида алюминия совместным водным раствором соответствующих ГПК, карбоната Ni и лимонной кислоты с мольными отношениями Ni/(Mo + W) = 0.5 и лимонная кислота/Ni = 1/1 [19]. Триметаллический катализатор NiMo₃W₉/Al₂O₃ получали с использованием смешанной SiMo₃W₉ ГПК, для сравнения были синтезированы биметаллические NiMo₁₂/Al₂O₃ и NiW₁₂/Al₂O₃ катализаторы на основе соответствующих монометаллических SiMo₁₂ и SiW₁₂ ГПК [19]. В качестве триметаллического образца сравнения в настоящей работе был синтезирован Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ катализатор на основе смеси монометаллических SiMo₁₂ и SiW₁₂ ГПК с тем же соотношением Mo/W, как в смешанной SiMo₃W₉ ГПК, а также карбоната никеля и лимонной кислоты. Все катализаторы после пропитки сушили в течение 12 ч при 110°C. Содержание металлов в синтезированных образцах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS Shimadzu. Химический состав полученных катализаторов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав и характеристики частиц активной фазы би- и триметаллических катализаторов*

Катализатор	Содержание, мас%			Средние геометрические характеристики		Относительное содержание, отн%		
	Mo	W	Ni	длина, нм	число слоев Mo(W)S ₂ в кристаллите	Mo в MoS ₂	W в WS ₂	Ni в NiMo(W)S
NiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	12.0	—	3.7	3.4	1.6	73	—	62
NiW ₁₂ /Al ₂ O ₃	—	20.8	3.3	3.9	2.1	—	64	30
NiMo ₃ W ₉ /Al ₂ O ₃	2.8	15.9	3.4	3.6	1.8	100	74	42
Ni(Mo ₃ + W ₉)/Al ₂ O ₃	2.8	15.9	3.4	3.6	1.4	100	59	36

* Значения для NiMo₁₂/Al₂O₃, NiW₁₂/Al₂O₃, NiMo₃W₉/Al₂O₃ взяты из [19].

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакциях гидроочистки модельной смеси, содержащей дибензотиофен (1500 ppm S), нафталин (3 мас%) и хинолин (500 ppm N), в толуоле в условиях проточной установки с микрореактором. В стальной трубчатый реактор внутренним диаметром 8 мм загружался катализатор (фракция 0.25–0.5 мм) в количестве 0.2 г, разбавленный карбурдом в соотношении 1:2. Катализаторы были испытаны при следующих условиях: температура 280°C, давление 3 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 40 ч⁻¹, отношение Н₂:сырье 500 нл/л. Перед испытанием катализаторы сульфидировали смесью диметилдисульфида (Arkema, Франция; 2 мас% серы) в декане последовательно при 240°C в течение 10 ч

и при 340°C в течение 8 ч. Продукты идентифицировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл-5000 с пламенно-ионизационным детектором (кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой OV-101). Продукты реакции идентифицировали по времени удерживания коммерческих соединений и методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan Trace DSQ. Все исследованные катализаторы показывали стационарную активность после 6–10 ч непрерывных испытаний.

Константы скорости реакций гидрообессеривания дибензотиофена, гидрирования нафталина и гидродеазотирования хинолина определяли, принимая, что реакции протекают по первому порядку [1, 17–22], и рассчитывали по уравнениям

$$k_{\text{ГДС}} = -\frac{F_{\text{ДБТ}}}{m} \ln(1 - x_{\text{ДБТ}}), \quad k_{\text{ГИД}} = -\frac{F_{\text{Нафт}}}{m} \ln(1 - x_{\text{Нафт}}), \quad k_{\text{ГДА}} = -\frac{F_{\text{Хин}}}{m} \ln(1 - x_{\text{N}}), \quad (1)$$

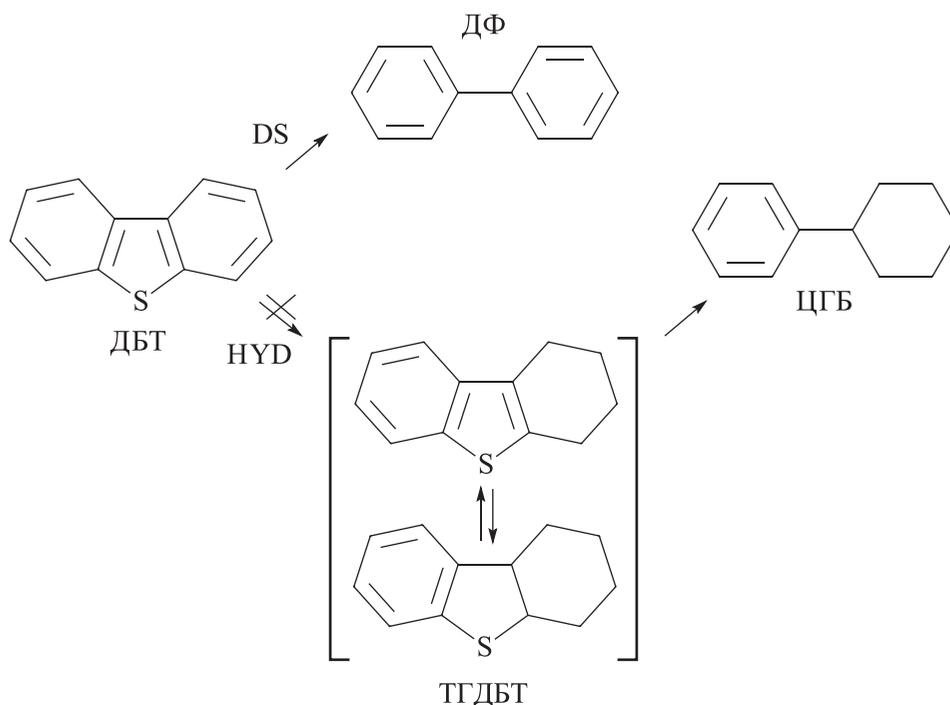
где $k_{\text{ГДС}}$, $k_{\text{ГИД}}$ и $k_{\text{ГДА}}$ — константы скорости (моль·г⁻¹·ч⁻¹) ГДС, ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина соответственно; $x_{\text{ДБТ}}$, $x_{\text{Нафт}}$ и x_{N} — конверсия (доли) ДБТ, нафталина и степень деазотирования (удаления хинолина и его азотсодержащих производных) соответственно; $F_{\text{ДБТ}}$, $F_{\text{Нафт}}$ и $F_{\text{Хин}}$ — мольный расход (моль·ч⁻¹) реагентов; m — масса катализатора (г).

Степень деазотирования x_{N} рассчитывали следующим образом:

$$x_{\text{N}} = \frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{H}} + c_{\text{N}} + c_{\text{Хин}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_{H} — концентрация (мас%) продуктов ГДА, не содержащих азот (пропилбензол, пропилциклогексан); c_{N} — концентрация (мас%) продуктов ГДА, содержащих азот (тетрагидрохинолин, *o*-аминопропилбензол, *o*-аминопропилциклогексан); $c_{\text{Хин}}$ — концентрация хинолина (мас%) после реакции.

Схема маршрутов ГДС ДБТ в присутствии хинолина



Принимая во внимание, что ГДС ДБТ протекает по двум маршрутам (см. схему), селективность катализатора оценивали по уравнению (3) как отношение суммарной концентрации продуктов реакции, протекающей по маршруту предварительного гидрирования ДБТ (НУД) с образованием тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), бициклогексила (БЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации дифенила (ДФ), образующегося по маршруту прямого ГДС (DS) [17–19]:

$$S_{\text{HYD/DS}} = \frac{c_{\text{ТГДБТ}} + c_{\text{БЦГ}} + c_{\text{ЦГБ}}}{c_{\text{ДФ}}}, \quad (3)$$

где c_i — концентрации соответствующих продуктов реакции (мол%).

Для оценки влияния азотсодержащих соединений на скорость реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина было рассчитано значение ингибирующих факторов по следующим уравнениям [21, 22]:

$$\theta_{\text{ГДС}} = \frac{k_{\text{ГДС}}^0 - k_{\text{ГДС}}}{k_{\text{ГДС}}^0} \cdot 100\%, \quad \theta_{\text{ГИД}} = \frac{k_{\text{ГИД}}^0 - k_{\text{ГИД}}}{k_{\text{ГИД}}^0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $\theta_{\text{ГДС}}$ и $\theta_{\text{ГИД}}$ — ингибирующие факторы хинолина (%) на ГДС ДБТ и ГИД нафталина соответственно; $k_{\text{ГДС}}$ и $k_{\text{ГИД}}$ — константы скорости ГДС ДБТ и нафталина соответственно (моль · г⁻¹ · ч⁻¹) в присутствии хинолина; $k_{\text{ГДС}}^0$ и $k_{\text{ГИД}}^0$ — константы скорости ГДС ДБТ и нафталина соответственно (моль · г⁻¹ · ч⁻¹) в отсутствие в сырье хинолина, взяты из [19].

Физико-химические свойства NiMo₃W₉/Al₂O₃, NiMo₁₂/Al₂O₃ и NiW₁₂/Al₂O₃ катализаторов были представлены ранее [19]. Триметаллический образец Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃, приготовленный на основе смеси двух монометаллических ГПК, был также проанализирован с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) согласно условиям, подробно описанным в работе [19].

Обсуждение результатов

Среднюю длину частиц активной фазы и среднее число слоев Mo(W)S₂ в упаковке рассчитывали по данным ПЭМВР (табл. 1). Оба триметаллических катализатора имели одинаковый линейный размер сульфидных частиц, равный 3.6 нм. Таким образом, введение Mo в состав Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ катализатора способствовало снижению средней длины частиц относительно NiW₁₂/Al₂O₃ (3.9 нм) независимо от выбранных предшественников. Среднее число слоев Mo(W)S₂ в кристаллитах Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ образца было 1.4, что ниже результатов, полученных для NiMo₃W₉/Al₂O₃ (1.8) и NiW₁₂/Al₂O₃ (2.1) [19]. Меньшее значение среднего числа слоев Mo(W)S₂ в кристаллитах и их более высокая дисперсность по сравнению с биметаллическим образцом NiW₁₂/Al₂O₃ свидетельствуют о более сильном взаимодействии частиц оксидных предшественников с носи-

телем, по-видимому, в силу лучшего распределения отдельных частиц Mo и W на поверхности Al₂O₃.

Содержание сульфидных частиц на поверхности Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ катализатора определяли методом РФЭС. Триметаллический образец сравнения, как и его аналог на основе смешанной SiMo₃W₉ ГПК, характеризовался 100%-ным содержанием Mo в сульфидном состоянии (MoS₂). Ранее [17, 19] было отмечено, что введение трех атомов Mo в структуру Si-W ГПК способствует увеличению степени сульфидирования вольфрама по сравнению с катализатором на основе чистой SiW₁₂ ГПК. Напротив, РФЭС анализ Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ катализатора показал, что введение Mo не оказывает влияния на степень сульфидирования вольфрама по сравнению с NiW₁₂/Al₂O₃, в котором содержание W в WS₂ составляло 64 отн%. Содержание W в составе WS₂ для Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ было равным 59 отн%, что на 15 отн% ниже, чем для NiMo₃W₉/Al₂O₃. Как и в случае сульфидирования W, влияние эффекта от присутствия Mo на содержание промотированных центров Ni(Mo)WS фазы в образце, приготовленном из смеси двух ГПК, был менее существенным, чем для катализатора на основе SiMo₃W₉ ГПК. Прирост Ni в составе Ni(Mo)WS фазы для Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ и NiMo₃W₉/Al₂O₃ катализаторов составил 6 и 12 отн% соответственно относительно биметаллического образца NiW₁₂/Al₂O₃.

Результаты гидроочистки модельной смеси, содержащей ДБТ, нафталин и хинолин на NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторах, приведены в табл. 2. Конверсия ДБТ в ходе испытаний варьировалась от 60 до 72%. Детальный анализ продуктов реакции показал, что для всех изученных катализаторов предпочтительным является маршрут прямой десульфурзации DS (см. схему). Продукты ГДС ДБТ включали только дифенил. Отсутствие тетрагидро-, пергидродибензотиофенов, а также циклогексилбензола и бициклогексила

Таблица 2

Каталитические свойства NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторов в совместной гидроочистке смеси ДБТ, нафталина и хинолина

Катализатор	Конверсия, %			Константа скорости,* 10 ⁻⁴ моль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹			Селективность S _{HYD/DS}	Ингибирующий фактор, %	
	ДБТ	нафталин	хинолин**	k _{ГДС}	k _{ГИД}	k _{ГДА}		θ _{ГДС}	θ _{ГИД}
NiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	68	1	96 (6)	27.6	1.5	1.1	0.01	13	98
NiW ₁₂ /Al ₂ O ₃	67	9	98 (10)	26.8	11.9	2.0	0	-44	79
NiMo ₃ W ₉ /Al ₂ O ₃	72	7	98 (11)	31.3 (27.0)	8.8 (9.3)	2.1 (1.8)	0	4	86
Ni(Mo ₃ + W ₉)/Al ₂ O ₃	60	4	98 (6)	21.9 (27.0)	4.9 (9.3)	1.2 (1.8)	0.01	-50	90

* В скобках указана глубина удаления азота (%).

** В скобках указаны значения константы скорости триметаллических катализаторов, рассчитанные аддитивно с использованием данных биметаллических образцов NiMo₁₂/Al₂O₃ и NiW₁₂/Al₂O₃. Погрешность определения констант не превышала 4%.

обусловлено сильным ингибирующим влиянием хинолина, присутствующего в сырье, на маршрут предварительного гидрирования ДБТ (HYD). Подавление гидрирующей функции катализатора объясняется сильной адсорбцией хинолина и азотсодержащих продуктов его гидрирования и аммиака, обладающих ярко выраженными основными свойствами [23] и препятствующих адсорбции молекул ДБТ и нафталина на активных центрах катализатора, тем самым замедляя скорость гидрирования органических соединений [1, 24, 25].

Стационарная конверсия нафталина в экспериментах варьировалась от 1 до 9%. Основным продуктом реакции ГИД нафталина был тетралин. В выбранных условиях реакции присутствие декалина не было зафиксировано.

Хинолин на 96–98% превращался в тетрагидрохинолин в условиях гидроочистки, при этом глубина удаления азота составляла 6–11%. Пропилбензол являлся единственным свободным от азота углеводородом, идентифицированным в продуктах.

Значения констант скорости в зависимости от типа реакции увеличивались в порядке ГДА << ГИД < ГДС (табл. 2). Введение трех атомов Мо в Si–W ГПК способствовало увеличению k_{ГДС} с 26.8·10⁻⁴ до 31.3·10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹, в то время как добавление Мо в случае образца из смеси двух отдельных ГПК привело к снижению k_{ГДС} до 21.9·10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹. NiMo₃W₉/Al₂O₃ продемонстрировал такую же активность в ГДА и немного меньшую в отношении реакции ГИД по сравнению с NiW₁₂/Al₂O₃. Тем не менее катализатор на основе смешанной ГПК был как минимум в 1.7 раза активнее своего аналога в отношении реакций

ГИД и ГДА. Как и ожидалось, наименьшее значение константы скорости в ГИД было получено на NiMo₁₂/Al₂O₃ катализаторе [1, 26–28]. Также следует отметить, что образец на основе смешанной SiMo₃W₉ ГПК показал более высокое значение k_{ГДС} по сравнению с тем, что было рассчитано аддитивным способом на основе значений биметаллических катализаторов. Напротив, триметаллический Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ образец сравнения продемонстрировал более низкую активность, чем было предсказано. Аналогичный тренд наблюдался и в гидроочистке модельной смеси, содержащей только ДБТ и нафталин [19]. Высокая каталитическая активность NiMo₃W₉/Al₂O₃ образца может быть обусловлена образованием смешанной NiMoWS фазы за счет использования оксидного предшественника, содержащего в своем составе Мо и W, связанные на молекулярном уровне. Ранее [17] было показано, что применение смеси двух монометаллических ГПК ведет преимущественно к образованию отдельных монометаллических MoS₂ и WS₂ сульфидных частиц. Снижение активности Ni(Mo₃ + W₉)/Al₂O₃ катализатора по сравнению с предполагаемой аддитивной величиной, по-видимому, обусловлено частичной механической блокировкой активных центров, располагающихся на ребрах отдельных кристаллитов NiMoS и NiWS.

В отсутствие хинолина [19] селективность маршрута предварительного гидрирования S_{HYD/DS} в ГДС ДБТ составляла 0.2–0.3, что является характерной величиной для промотированных сульфидных катализаторов гидроочистки [1, 8]. Добавление хинолина в концентрации 500 ppm азота привело к полному падению селективности S_{HYD/DS} для всех катализаторов

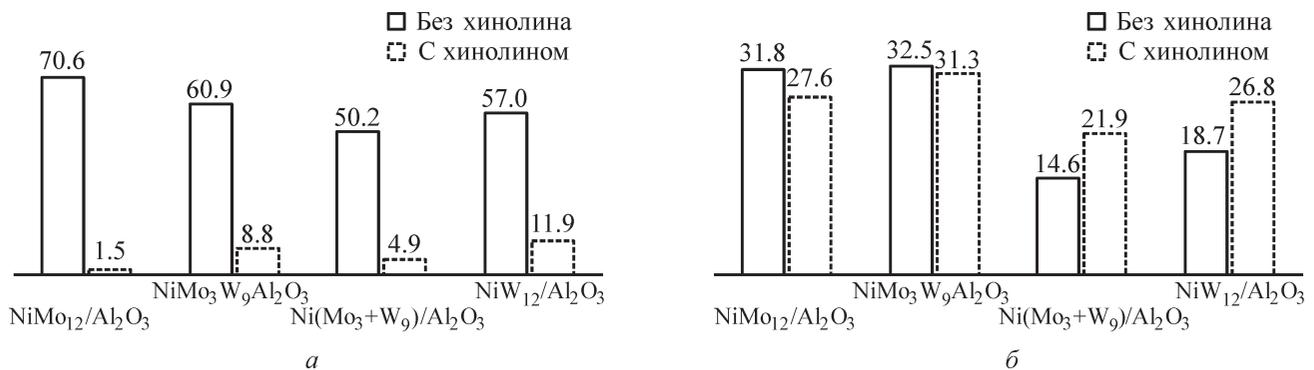


Рис. 1. Константы скорости ГИД нафталина (а) и ГДС ДБТ (б) без хинолина (10^{-4} моль·ч $^{-1}$ ·г $^{-1}$) [19] и в присутствии хинолина на катализаторах $\text{NiMo(W)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

(табл. 2) и существенному снижению скорости ГИД нафталина (рис. 1, а). Однако присутствие хинолина в сырье способствовало увеличению ГДС ДБТ на $\text{NiW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}(\text{Mo}_3 + \text{W}_9)/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах (рис. 1, б).

Такое промотирующее влияние азотсодержащих соединений на гидрогенолиз ДБТ было ранее описано в литературе [29–31]. Известно, что хинолин быстро превращается в тетрагидрохинолин, который, адсорбируясь перпендикулярно поверхности катализатора на одном π -активном центре (совокупности по крайней мере двух анионных вакансий), оставляет второй вакантный активный центр доступным для σ -адсорбции молекулы ДБТ и протекания ГДС по пути прямой десульфуризации DS (см. схему). Таким образом, число активных центров DS по сути увеличивается за счет преобразования части π -центров ГИД в активные σ -центры DS. Наиболее значительное промотирующее влияние на скорость образования дифенила при ГДС ДБТ наблюдался для биметаллического $\text{NiW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора (рис. 1, б). Ранее отмечалось, что катализатор $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ менее подвержен ингибирующему действию хинолина, чем $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образец, при работе на газосырьевой смеси с повышенной концентрацией H_2S [32]. Надо отметить, что $\text{NiMo}_3\text{W}_9/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор с наивысшей ГДС активностью практически сохранял ее при добавлении хинолина.

Предположим, что в случае хинолинсодержащего сырья вероятность σ -адсорбции молекулы ДБТ после адсорбции тетрагидрохинолина на активном центре увеличивается с длиной NiMo(W)S частиц. Тогда это позволяет объяснить прирост ГДС активности (отрицательный ингибирующий фактор) на $\text{NiW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при введении хинолина в сырье (рис. 2). Напротив, оба триметаллических образца, имея одинаковый средний размер частиц (3.6 нм), демонстрировали существенную разницу в активно-

сти и ингибирующем факторе, что свидетельствует в пользу различий в структуре активных центров в зависимости от выбранного предшественника. Наличие отдельных частиц NiWS , обычно имеющих большие размеры (длину), чем NiMoS [13, 32], может объяснять прирост ГДС активности на $\text{Ni}(\text{Mo}_3 + \text{W}_9)/\text{Al}_2\text{O}_3$ образце в присутствии хинолина.

В то же время оказалось, что катализаторы, обладающие максимальной дисперсностью частиц активной фазы (наименьшей средней длиной) и максимальным содержанием Ni-промотированных активных центров, менее устойчивы к отравлению хинолином в реакции ГИД нафталина (рис. 3).

Такие закономерности, очевидно, обусловлены более прочной адсорбцией азотсодержащих соединений на высокоактивных Ni-промотированных центрах, с одной стороны, а с другой — связаны с подавлением скорости диссоциации молекулярного водорода на этих активных центрах. Недостаток активированного водорода, как известно, может лимитировать

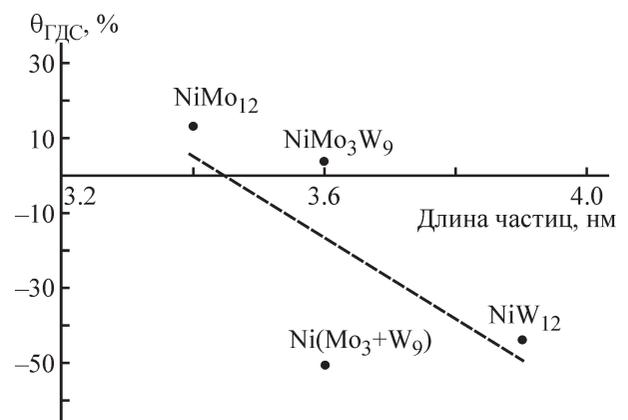


Рис. 2. Зависимость ингибирующего фактора хинолина в ГДС ДБТ от длины частиц NiMo(W)S в $\text{NiMo(W)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

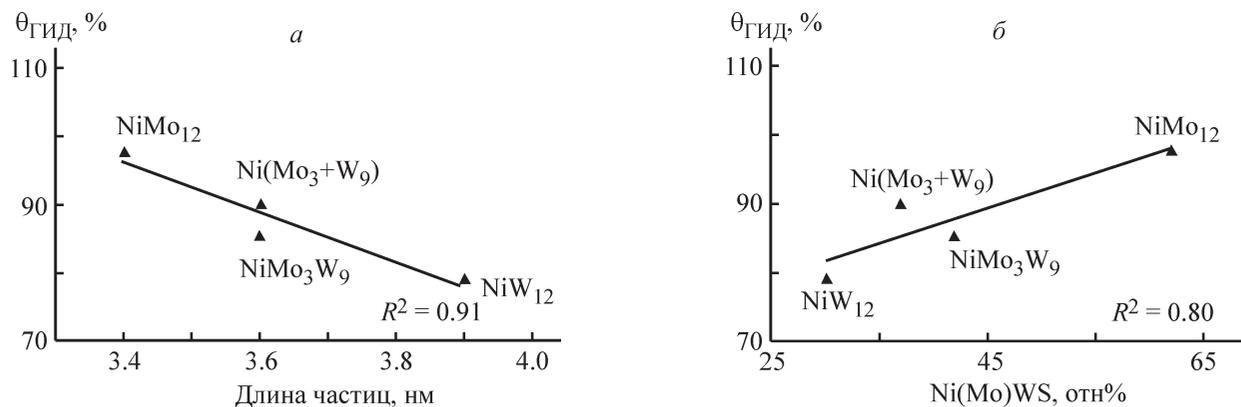


Рис. 3. Зависимость ингибирующего фактора хинолина в ГИД нафталина от длины (а), содержания Ni-промотированных активных центров в NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторах (б).

скорость гидрогенизационных реакций, особенно в области высоких температур и невысоких давлений [1, 27, 33–35].

Выводы

Добавление хинолина в модельную смесь, содержащую дибензотиофен и нафталин, изменяет порядок активности би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторов. Установлена общая закономерность ингибирования хинолином в ряду изученных би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃ катализаторов: образцы, обладающие максимальной дисперсностью частиц активной фазы (наименьшей средней длиной) и максимальным содержанием промотированных активных центров, проявляют меньшую устойчивость к отравлению хинолином в реакциях гидрообессеривания и гидрирования.

Показано, что триметаллический NiMo₃W₉/Al₂O₃ катализатор, полученный на основе смешанной SiMo₃W₉ гетерополикислоты, имеет более высокую активность, чем биметаллический NiMo₁₂/Al₂O₃ образец, в совместно протекающих реакциях гидрообессеривания дибензотиофена, гидрирования нафталина и гидроазотирования хинолина, несмотря на в 4 раза меньшее содержание Мо в его составе.

Сравнение каталитических свойств с триметаллическим аналогом, полученным на основе двух монометаллических SiMo₁₂ и SiW₁₂ гетерополикислот, позволило выявить существенное влияние природы исходного предшественника, несмотря на близкие геометрические характеристики частиц активной фазы по данным ПЭМВР. NiMo₃W₉/Al₂O₃ катализатор отличается большей устойчивостью к ингибирующему воздействию хинолина, чем его аналог на основе смеси двух гетерополикислот. Так, в присутствии

хинолина катализатор на основе смешанной SiMo₃W₉ гетерополикислоты был на 43% более активным в гидрообессеривании дибензотиофена и на 79% в гидрировании нафталина, чем образец, полученный из двух отдельных SiMo₁₂ и SiW₁₂ гетерополикислот. Таким образом, можно заключить, что смешанные NiMoWS активные центры в NiMo₃W₉/Al₂O₃ катализаторе обладают высокой эффективностью в целевых реакциях гидроочистки в присутствии азотсодержащих ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, проект №14.586.21.0054 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0054).

Список литературы

- [1] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68.
- [2] García-Gutiérrez J. L., Laredo G. C., Fuentes G. A., García-Gutiérrez P., Jiménez-Cruz F. // Fuel. 2014. V. 138. P. 98–103.
- [3] Olivas A., Galván D. H., Alonso G., Fuentes S. // Appl. Catal. A. 2009. V. 352. P. 10–16.
- [4] Yin C., Liu H., Zhao L., Bin Liu, Xue S., Shen N., Liu Y., Li Y., Liu C. // Catal. Today. 2016. V. 259. P. 409–416.
- [5] Yi Y., Zhang B., Jin X., Wang L., Williams C.T., Xiong G., Su D., Liang C. // J. Am. Chem. Soc. A. 2011. V. 351. P. 120–127.
- [6] González-Cortés S. L., Rugmini S., Xiao T., Green M. L. H., Rodolfo-Baechler S. M., Imbert F. E. // Appl. Catal. A. 2014. V. 475. P. 270–281.
- [7] Mendoza-Nieto J. A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcón L., Solís-Casados D., Klimova T. // Fuel. 2013. V. 110. P. 268–277.
- [8] Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C. V., Rivera-Muñoz E.M., Nava R., Torres B., Fierro J. L. G. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 473–485.

- [9] Hein J., Gutierrez O. Y., Schachtl E., Xu P., Browning N. D., Jentys A., Lercher J. A. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 3692–3704.
- [10] Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Danot M., Harlé V., Raybaud P. // *Appl. Catal. A*. 2007. V. 322. P. 92–97.
- [11] Sigurdson S., Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J. // *J. Mol. Catal. A*. 2008. V. 291. P. 30–37.
- [12] Mendoza-Nieto J., Robles-Méndez F., Klimova T. // *Catal. Today*. 2015. V. 250. P. 47–59.
- [13] Lizama L., Klimova T. // *Appl. Catal. B*. 2008. V. 82. P. 139–150.
- [14] Томина Н. Н., Никульшин П. А., Пимерзин А. А. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 2. С. 92–99 [Tomina N. N., Nikul'shin P. A., Pimerzin A. A. // *Petrol. Chem*. 2008. V. 48. N 2. P. 92–99].
- [15] Nikulshin P., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C. // *C. R. Chimie*. 2016. V. 19. P. 1276–1285.
- [16] Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E. // *Appl. Catal. A*. 2007. V. 322. P. 33–45.
- [17] Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Marinova M., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikulshin P. // *Appl. Catal. B*. 2018. V. 224. P. 951–959.
- [18] Никульшина М. С., Можжаев А. В., Минаев П. П., Fournier M., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Никульшин П. А. // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 6. С. 789–797 [Nikul'shina M. S., Mozhaev A. V., Minaev P. P., Fournier M., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikul'shin P. A. // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 6. P. 792–799].
- [19] Никульшина М. С., Можжаев А. В., Минаев П. П., Fournier M., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Никульшин П. А. // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 7. С. 912–920 [Nikul'shina M. S., Mozhaev A. V., Minaev P. P., Fournier M., Lancelot C., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikul'shin P. A. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2017. V. 90. N 7. P. 1122–1129].
- [20] Можжаев А. В., Никульшина М. С., Ланселот К., Бланшард П., Ламоньер К., Никульшин П. А. // *Наногетероген. катализ*. 2018. Т. 3. № 2. С. 101–108.
- [21] Laredo G. C. S., De los Reyes J. A. H., Cano J. L. D., Castillo J. J. M. // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 207. P. 103–112.
- [22] Laredo G. C., Montesinos A., De los Reyes J. A. // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 265. P. 171–183.
- [23] Zhou A., Ma X., Song C. // *J. Phys. Chem*. 2006. V. 110. P. 4699–4707.
- [24] Ho T. C., Qiao L. // *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 291–301.
- [25] Egorova M., Prins R. // *J. Catal.* 2004. V. 221. P. 11–19.
- [26] Robinson W. R. A. M., van Veen J. A. R., de Beer V. H. J., Santen R. A. // *Fuel Process. Technol.* 1999. V. 61. P. 103–116.
- [27] Ali S. A., Siddiqi M. A. B. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. V. 61. P. 363–368.
- [28] Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. *Hydrotreating Catalysis*. Springer-Verlag, New York, 1996.
- [29] La Vopa V., Satterfield C. N. // *Chem. Eng. Commun.* 1988. V. 70. P. 171–176.
- [30] Prins R. // *Adv. Catal.* 2001. V. 46. P. 399–464.
- [31] Сальников В. А., Никульшин П. А., Пимерзин А. А. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 4. С. 267–279 [Sal'nikov V. A., Nikul'shin P. A., Pimerzin A. A. // *Petrol. Chem*. 2013. V. 53. N 4. P. 233–244].
- [32] Минаев П. П., Коклюхин А. С., Маслаков К. И., Никульшин П. А. // *Катализ в пром-сти*. 2017. Т. 17. № 1. С. 37–45 [Minaev P. P., Koklyukhin A. S., Maslakov K. I., Nikulshin P. A. // *Catal. Ind*. 2017. V. 9. N 2. P. 146–155].
- [33] Kogan V. M., Nikulshin P. A., Rozhdestvenskaya N. N. // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 2–16.
- [34] Nikulshin P. A., Tomina N. N., Pimerzin A. A., Kuchero A. V., Kogan V. M. // *Catal. Today*. 2010. V. 149. P. 82–90.
- [35] Коган В. М., Никульшин П. А., Дорохов В. С., Пермяков Е. А., Можжаев А. В., Ишутенко Д. И., Елисеев О. Л., Рождественская Н. Н., Лapidус А. Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 2. С. 332–345 [Kogan V. M., Nikul'shin P. A., Dorokhov V. S., Permyakov E. A., Mozhaev A. V., Ishutenko D. I., Eliseev O. L., Rozhdestvenskaya N. N., Lapidus A. L. // *Russ. Chem. Bull*. 2014. V. 63. N 2. P. 332–345].