

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГЛУБИНУ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЙ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА НА МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ

© А. Н. Варакин¹, В. А. Сальников¹, А. А. Пимерзин¹, П. А. Никульшин^{1, 2*}

¹ Самарский государственный технический университет,
443000, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 224

² Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти,
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2

* E-mail: nikulshinpa@vniinp.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2019 г.
После доработки 19 сентября 2019 г.
Принята к публикации 30 октября 2019 г.

Приготовлены нанесенные $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы методом пропитки оксида алюминия по влагоемкости водными растворами 12-молибдофосфорной гетерополиоксикислоты и цитратов никеля или кобальта. Массивный катализатор Ref-MoS_2 получили путем термического разложения тетрамолибдата аммония. Синтезированные катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Каталитические свойства изучали в гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрировании нафталина в присутствии додекановой кислоты или гваякола в условиях проточной установки с микрореактором под давлением водорода. Показано, что минимальной чувствительностью к додекановой кислоте и гваяколу в процессе совместной гидроочистки дибензотиофена и нафталина обладает массивный Ref-MoS_2 катализатор. Эффективные константы адсорбции додекановой кислоты и гваякола были рассчитаны с использованием модели Ленгмюра–Хиншельвуда.

Ключевые слова: гидродеоxygenация; гидродесульфуризация; додекановая кислота; гваякол; дибензотиофен; нафталин; $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; массивный катализатор

DOI: 10.1134/S0044461819120132

В настоящее время возрастает интерес к использованию биологического органического сырья для производства моторных топлив и продуктов нефтехимии с целью снижения энергетической зависимости от природных ископаемых, а также из-за увеличивающихся с каждым годом экологических проблем [1, 2]. Проведено множество исследований,

направленных на поиск наиболее эффективного и экономически выгодного способа получения топлив из биологического сырья различного происхождения [3–6]. Индивидуальная переработка возобновляемого сырья в РФ нерентабельна, так как влечет за собой значительные капитальные затраты на строительство технологических установок, высокие эксплуа-

тационные затраты при переработке биомассы и как следствие рост себестоимости производства биотоплив. Указанные недостатки можно устранить путем совместной переработки ископаемого и возобновляемого сырья на имеющихся на НПЗ технологических мощностях [7, 8]. Главным преимуществом данной технологии является отсутствие побочных продуктов, интеграция процесса и продукта в существующую схему нефтеперерабатывающего завода.

Биомасса может быть добавлена в сырье гидрокаталитических процессов переработки нефти с целью увеличения производства целевых продуктов и улучшения свойств гидрогенизатов [9]. Несмотря на то что с точки зрения увеличения выработки моторных топлив интеграция процессов переработки биомассы и нефтяного сырья является коммерчески привлекательной, ограничения накладываются в первую очередь особенностями химического состава растительного сырья. Так, бιονефть (продукты пиролиза древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности) и ее компоненты характеризуются высоким содержанием кислород- и азотсодержащих, а также непредельных соединений [10], которые даже в мягких условиях ведения процессов приводят к быстрой дезактивации промышленных катализаторов [11]. Предлагаемые в литературе методы совместной гидроочистки растительного и нефтяного сырья в основном заключаются в проведении реакции гидродеоксигенации по маршруту гидродекарбонилирования с образованием CO/CO_2 , что является не совсем целесообразным из-за необходимости удаления углекислого газа из циркулирующего водородсодержащего газа и ингибирующего влияния CO на активность сульфидных катализаторов гидропереработки [12].

Кислородсодержащие соединения в процессе совместной гидроочистки растительного сырья и нефтяных фракций способны конкурировать с основными серосодержащими и ароматическими реагентами, проявляя тем самым ингибирующее влияние. Brunet с сопр. [13] показали, что кислородсодержащие соединения независимо от их природы (кислоты, фенолы или CO) ингибируют протекание реакций гидродесульфуризации 4,6-диметилдибензотиофена и дибензотиофена на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. При этом ингибирующий эффект изменяется для разных молекул гетероатомных соединений. Из представленных кислородсодержащих соединений декановая кислота оказалась наиболее сильным ингибитором в силу более прочной адсорбции на активных центрах частиц MoS_2 . Этот эффект основан на конкурирующей адсорбции серо- и кислородсодержащих соединений на активных центрах катализатора.

Кислородсодержащие соединения оказывают влияние как на маршрут предварительного гидрирования дибензотиофена, так и на маршрут прямого гидрообессеривания. Большой ингибирующий эффект декановая кислота и CO оказывают на маршрут прямой гидродесульфуризации дибензотиофена [14].

В работе [15] было показано, что массивные непромотированные катализаторы на основе MoS_2 обладают чрезвычайно высокой селективностью в гидродесульфуризации дибензотиофена по маршруту гидрирования, на основании чего можно сделать предположение о меньшем ингибирующем эффекте кислородсодержащих соединений в ходе совместной гидроочистки.

Целью работы являлось определение ингибирующего эффекта кислородсодержащих соединений в процессе совместной гидродеоксигенации гваякола (модельного соединения бионефти), додекановой кислоты (модельного соединения триглицеридов жирных кислот) и гидроочистки дибензотиофена и нафталина в зависимости от типа катализатора.

Экспериментальная часть

Катализаторы $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили методом однократной пропитки Al_2O_3 носителя (удельная поверхность $208 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельный объем пор $0.62 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), полученного из бемита AlOOH (SASOL, Германия), по влагоемкости пропиточным раствором 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и цитрата кобальта или никеля соответственно [16]. Расчетное содержание молибдена в катализаторах в пересчете на MoO_3 составляло 12 мас% для $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. После пропитки все синтезированные катализаторы сушили при температурах 80, 100 и 110°C по 2 ч. Содержание металлов в готовых катализаторах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX800HS. Для дальнейшего определения физико-химических свойств катализаторы сульфидировали в токе газовой смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 об% H_2S) при температуре 400°C в течение 4 ч.

Массивный Ref- MoS_2 катализатор получали путем разложения тетратиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ТТМА) в проточном реакторе при 400°C в течение 5 ч в токе газовой смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 об% H_2S) [17]. ТТМА был получен путем пропускания сероводорода через насыщенный раствор парамолибдата аммония в течение 5 ч при комнатной температуре [18].

Текстурные характеристики полученных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции N_2 на адсорбционном порозиме-

тре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05–0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Катализаторы анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Теснаі G2 20 с LaB6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы катализаторов наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. Снимки ПЭМ всех образцов получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200 000. 10–15 репрезентативных ПЭМ-снимков каждого катализатора с примерно 500 кристаллитами MoS_2 были визуальным образом изучены для определения усредненных морфологических характеристик (средней длины частиц активной фазы и числа слоев MoS_2 в упаковке) [19].

Каталитические испытания проводили в проточной установке с микрореактором под давлением водорода. В трубчатый реактор внутренним диаметром 8 мм загружали 0.2–0.4 г катализатора (фракция 0.25–0.5 мм), разбавленного карбидом кремния. Сульфидирование осуществляли смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 об% H_2S) при 400°C в течение 2 ч. Эксперименты выполняли при постоянном содержании дибензотиофена (2 мас%), нафталина (3 мас%) и диметил-

дисульфида (1 мас% серы), варьируя лишь концентрацию додекановой кислоты (0.6, 1, 3 и 5 мас%) или гваякола (1, 3 и 5 мас%). Условия гидроочистки: температура 340°C, давление 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 17 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 700$ нл/л. Отбор проб катализатора из сепаратора низкого давления проводили в течение 10–12 ч для оценки дезактивации с интервалом в 1 ч. Анализ химического состава проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (капиллярная колонка OV-101). Расчет составов выполняли методом внутренней нормализации с учетом суммы площадей образовавшихся продуктов, исходных веществ и внутреннего стандарта — *n*-гексадекана. Продукты реакции идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии на приборе GCMC-QP2010 Ultra (Shimadzu). Все исследованные каталитические системы показывали стационарные значения активности и селективности после 5–6 ч ведения процесса.

Конверсию гваякола x_{Gua} рассчитывали по формуле

$$x_{\text{Gua}} = \frac{c_{\text{Gua}}^0 - c_{\text{Gua}}}{c_{\text{Gua}}^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_{Gua}^0 — концентрация гваякола в модельной смеси (мас%), c_{Gua} — концентрация гваякола в продуктах реакции (мас%).

Степень удаления кислорода x_{HDO} оценивали как конверсию гваякола и кислородсодержащих продуктов реакции гидродеоксигенации (схема 1) [16, 19, 20]:

$$x_{\text{HDO}} = \left\{ 1 - \frac{[n_{\text{PhOH}} + n_{\text{Cre}} + n_{\text{Cyc}} = 2(n_{\text{Gua}} + n_{\text{Cat}} + n_{\text{MeCat}})]}{2n_{\text{Gua}}^0} \right\} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где n_{Gua}^0 и n_{Gua} — количество гваякола в сырье и продуктах (моль); n_{PhOH} , n_{Cre} , n_{Cyc} , n_{Cat} , n_{MeCat} — количество фенола, крезолов, циклогексанола, пирокатехина и метилпирокатехина в продуктах соответственно (моль).

Селективность протекания реакций гидродеоксигенации $S_{\text{Phe/Cat}}$ была рассчитана как отношение продуктов, образованных путем гидрогенолиза $\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}$ -связей (фенол, крезолы, бензол, циклогексанол, циклогексен и циклогексан), к концентрации пирокатехина и его производных (схема 1) с использованием уравнения [16]

$$S_{\text{Phe/Cat}} = \frac{c_{\text{Phe}} + c_{\text{Cre}} + c_{\text{Cyc}} + c_{\text{H}}}{c_{\text{Cat}} + c_{\text{MeCat}}}, \quad (3)$$

где c_{Phe} , c_{Cre} , c_{Cyc} , c_{H} — концентрации фенола, крезолов, циклогексанола и продуктов, не содержащих

кислород (бензол, циклогексен и циклогексан), соответственно (мол%); c_{Cat} , c_{MeCat} — концентрации пирокатехина и метилпирокатехина в гидрогенизате (мол%).

Константы скорости гидродесульфуризации дибензотиофена, гидрирования нафталина и гидродеоксигенации гваякола и додекановой кислоты рассчитывали по уравнению псевдопервого порядка, учитывая многократный избыток водорода [11, 16, 21, 22]:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1 - x/100), \quad (4)$$

где F — расход компонента (дибензотиофен, гваякол, нафталин, додекановая кислота) (г·с⁻¹), W — масса катализатора (г), x — конверсия компонента или степень гидродеоксигенации (%).

Схема 1

Схема основных маршрутов реакции гидродеоксигенации гваякола

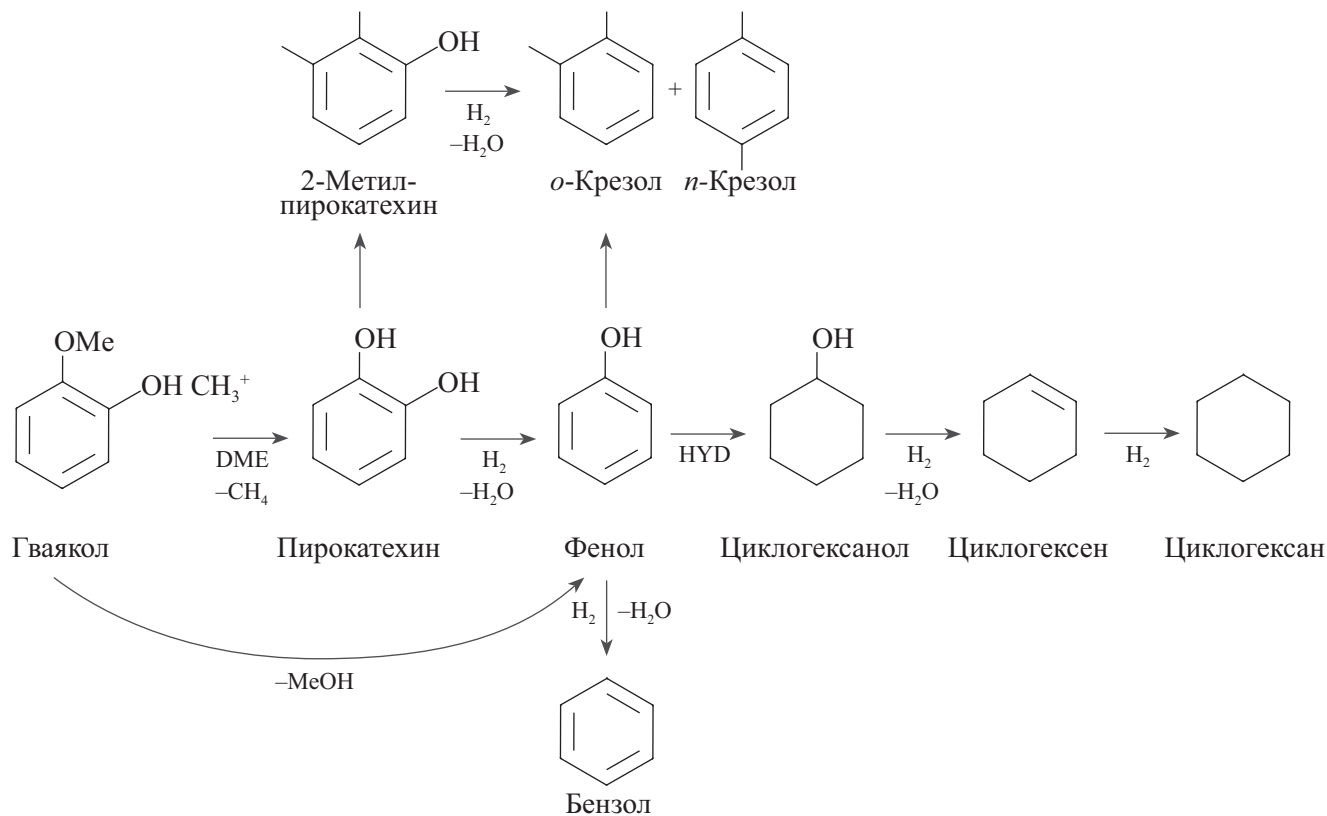


Схема 2

Схема гидродесульфуризации дибензотиофена (DBT — дибензотиофен, THDBT — тетрагидридибензотиофен, DP — дифенил, CHB — циклогексилбензол, DCH — дициклогексил; *HYD* — маршрут предварительного гидрирования, *DS* — маршрут прямой десульфуризации)

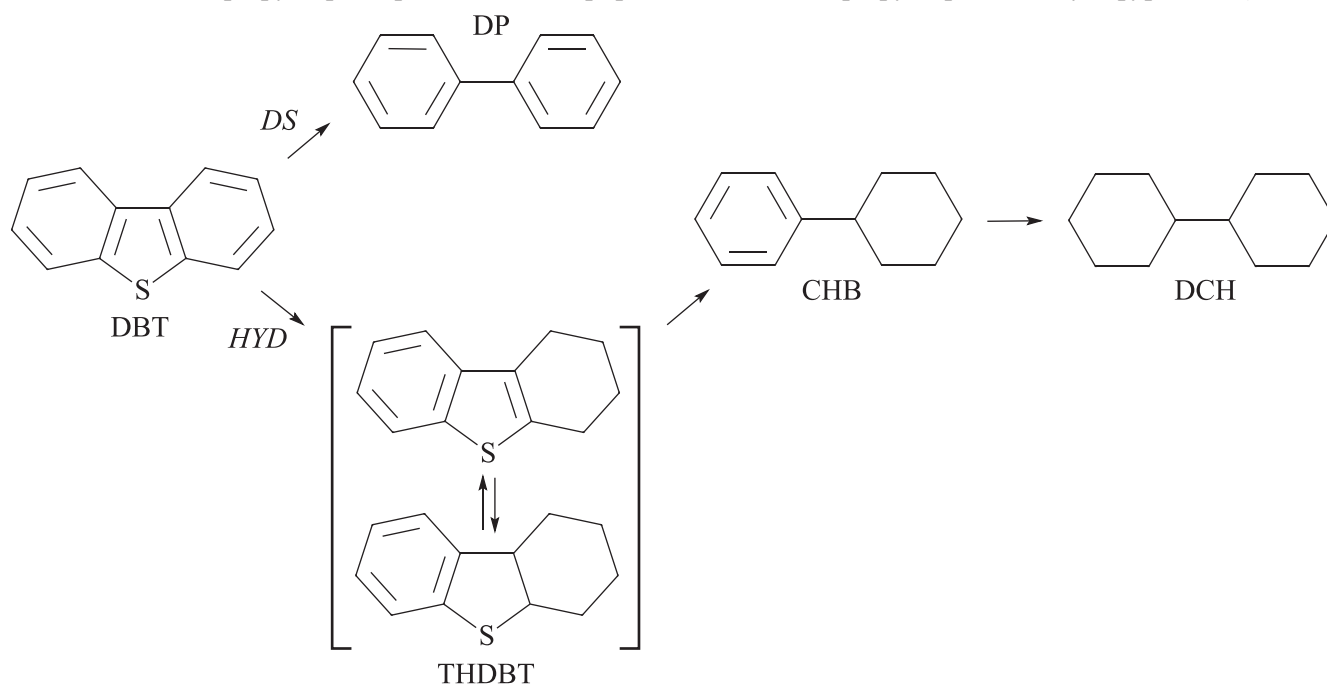
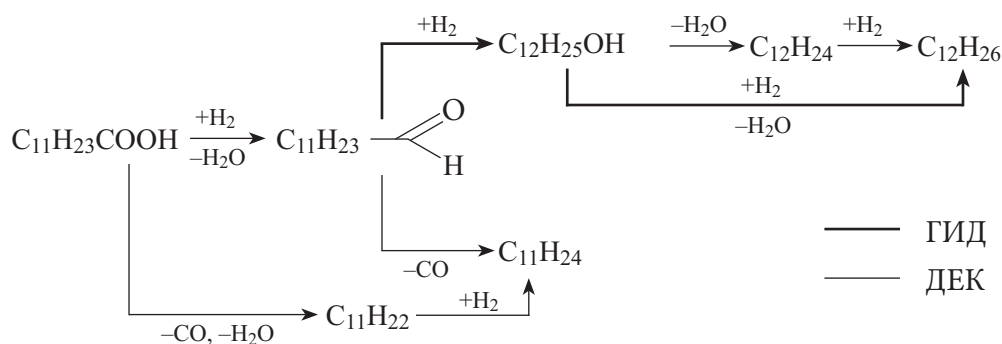


Схема 3

Схема гидродеоксигенации додекановой кислоты



Селективность маршрута предварительного гидрирования дибензотиофена по отношению к прямой десульфуризации $S_{HYD/DS}$ (схема 2) реакции гидроdesульфуризации дибензотиофена оценивали по формуле

$$S_{HYD/DS} = \frac{k_{HYD}}{k_{DS}} = \frac{c_{CHB} + c_{DCH}}{c_{DP}}, \quad (5)$$

где c_{CHB} , c_{DCH} , c_{DP} — содержание циклогексилбензола, дициклогексила и дифенила соответственно (мас%).

Селективность маршрута декарбоксилирования по отношению к гидрированию в гидродеоксигенации додекановой кислоты $S_{C11/C12}$ (схема 3 [23]) оценивали по формуле

$$S_{C11/C12} = \frac{c_{ундекан} + c_{ундецен}}{c_{додекан}}, \quad (6)$$

где $c_{ундекан}$, $c_{ундецен}$, $c_{додекан}$ — содержание ундекана, ундецена и додекана соответственно (мас%).

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны кривые адсорбции–десорбции азота на полученных катализаторах, соответствующие изотермам типа IV со ступенчатой десорбцией выше относительного давления 0.4, что характерно для мезопористых материалов. Петля гистерезиса на кривых адсорбции–десорбции катализатора Ref-MoS₂ соответствует типу H3, характерному для катализаторов с плоскопараллельной организацией частиц. Петля гистерезиса NiMoS₂/Al₂O₃ и CoMoS₂/Al₂O₃ катализаторов относится к характерному для оксида алюминия типу H2, что говорит о наличии сложной структуры связанных мезопор [24, 25].

Результаты определения текстурных характеристик и состава массивных и нанесенных катализаторов представлены в табл. 1.

Среди приготовленных катализаторов образец CoMoS₂/Al₂O₃ имеет наибольшую площадь поверхности, а массивный катализатор Ref-MoS₂ — наименьшую. Как правило, нанесенные (массивные) катализаторы имеют значительно меньшую площадь поверхности, чем катализаторы на носителе [17]. Различия в площади поверхности массивных катализаторов могут быть связаны с тем, что в процессе получения Ref-MoS₂ из ТТМА происходит спекание частиц MoS₂ под воздействием высоких температур. Отношение S/Mo для всех катализаторов близко к теоретическому значению 2.0, что соответствует почти полному сульфидированию молибдена.

На рис. 2 показаны типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов. Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов MoS₂, межплоскостное расстояние в которых близко к 0.65 нм. Для

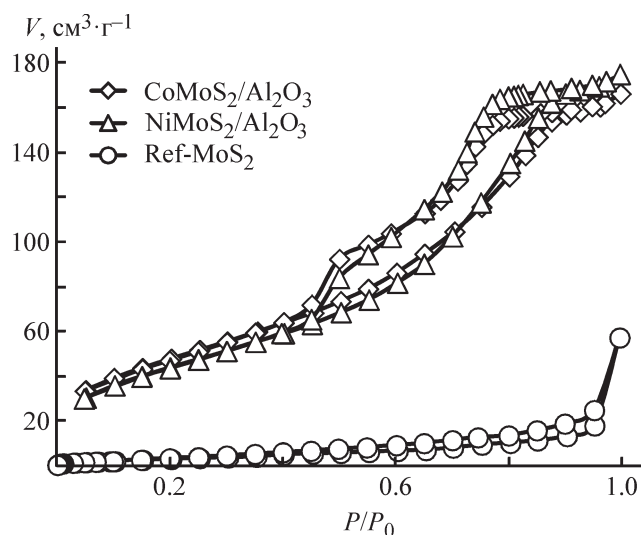


Рис. 1. Кривые адсорбции–десорбции азота при 77 К для приготовленных катализаторов.

Таблица 1
Текстульные характеристики синтезированных катализаторов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, %, имеющих радиус, Å				Атомное отношение S/Mo
			<20	20–40	40–85	>85	
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	174	0.25	45	38	14	3	1.9
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	162	0.28	31	51	15	3	2.0
Ref-MoS ₂	12.4	0.08	5	10	14	71	1.8

массивных катализаторов наиболее характерны многослойные короткие частицы дисульфида молибдена, а для нанесенных катализаторов — одно- и двухслойные частицы.

Полученные в результате обработки ПЭМ ВР снимков морфологические характеристики кристаллитов активной фазы приведены в табл. 2. Размеры частиц варьируются в интервале 3.0–4.7 нм. Среднее количество плит в кристаллитах изменялось от 1.7 до 2.9.

Добавление ингибитора приводило к снижению конверсии и дибензотиофена, и нафталина вследствие конкурентной адсорбции кислородсодержащих сое-

динений и продуктов их гидрокаталитических превращений (H₂O, CO и т. д.) на активных центрах — ребрах MoS₂ и Ni(Co)MoS₂ (табл. 3).

Отдельного внимания заслуживают превращения самих ингибиторов. Так, гваякол в выбранных условиях превращался практически на 100%, при этом степень удаления кислорода находилась на уровне 29–75%. Гидродеоксигенация гваякола протекает по двум маршрутам: путем деметилирования (разрыв связи O–CH₃) с образованием пирокатехина, его производных и метана (основной маршрут) и путем деметоксилирования (разрыв связи C_{аром}–O) с образованием фенола и метанола. Далее из фенола

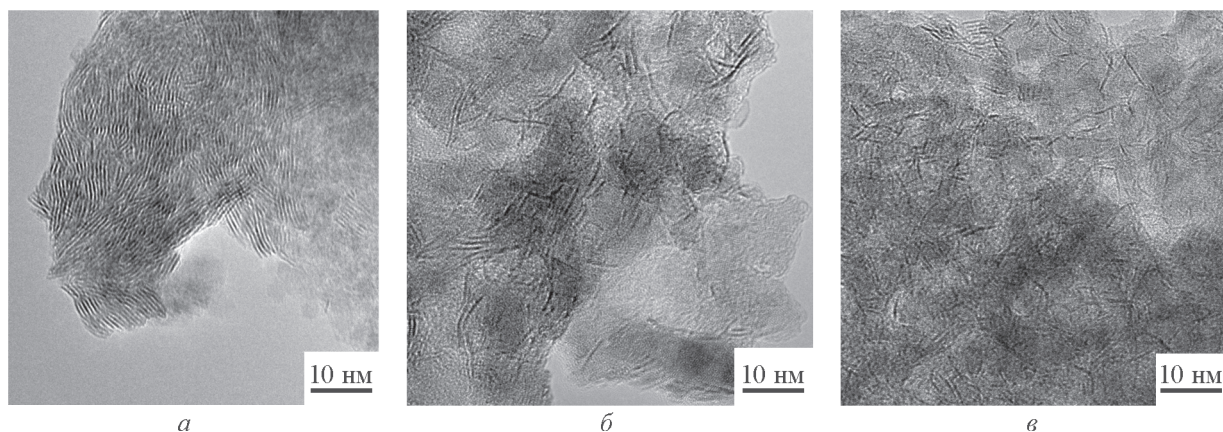


Рис. 2. ПЭМ-снимки образцов синтезированных катализаторов: Ref-MoS₂ (а), CoMoS₂/Al₂O₃ (б), NiMoS₂/Al₂O₃ (в).

Таблица 2
Морфологические характеристики частиц MoS₂ в синтезированных образцах

Катализатор	Средняя длина частиц, нм	Среднее количество плит	Распределение по длине, отн%, частиц, нм						Распределение частиц в упаковке, отн%, по числу слоев			
			<2	2–4	4–6	6–8	8–10	>10	1	2	3	4
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	4.7	2.0	5	35	39	21	—	—	35	53	10	2
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.0	1.7	16	50	25	6	2	2	43	35	14	8
Ref-MoS ₂	3.9	2.9	21	39	23	10	3	4	23	19	20	38

Таблица 3

Конверсия субстратов при гидроочистке смеси дибензотиофен + нафталин в присутствии ингибиторов на $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мас%	Конверсия, %			
		дибензотиофена	нафталина	гваякола (x _{HDO})*	додекановой кислоты (S _{C11/C12})**
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃					
Гваякол	0	92	39	—	—
	1	85	30	99 (40)	—
	3	70	22	99 (33)	—
	5	60	20	99 (29)	—
Додекановая кислота	0.6	66	25	—	99 (1.7)
	1	62	24	—	99 (1.5)
	3	40	20	—	99 (1.4)
	5	30	18	—	100 (1.4)
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃					
Гваякол	0	81	52	—	—
	1	57	35	95 (75)	—
	3	35	25	97 (73)	—
	5	19	18	96 (60)	—
Додекановая кислота	0.6	72	46	—	99 (2.6)
	1	69	43	—	99 (2.6)
	3	63	36	—	99 (2.3)
	5	62	34	—	100 (2.0)
Ref-MoS ₂					
Гваякол	0	82	80	—	—
	1	72	73	96 (69)	—
	3	53	63	95 (76)	—
	5	48	56	93 (78)	—
Додекановая кислота	0.6	79	79	—	91 (0.22)
	1	73	75	—	87 (0.19)
	3	67	71	—	77 (0.14)
	5	65	69	—	69 (0.13)

* В скобках приведены значения степени гидродеоксигенации.

** В скобках приведены значения селективности к маршруту декарбокслирования.

образуются *o*- и *n*-крезолы, бензол и циклогексанол, который в дальнейшем превращается в циклогексен и циклогексан.

Додекановая кислота превращалась полностью на обоих катализаторах с образованием линейных алканов (отношение продуктов $\text{C}_{11}/\text{C}_{12} = 2.5$ для $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора и 1.6 для $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), что согласуется с литературными данными [26–29]. Реакции гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина наиболее устойчивы к присутствию

додекановой кислоты на $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе (табл. 3) по сравнению с $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Напротив, $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает более полную гидродесульфуризацию дибензотиофена и гидрирование нафталина в присутствии гваякола.

Согласно [30], кинетика гидродесульфуризации описывается уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда с двумя разными типами активных центров для адсорбции дибензотиофена и H_2 :

$$r_{\text{HDS}} = k \frac{K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}} \frac{K_{\text{HCH}}}{1 + K_{\text{HCH}}}, \quad (7)$$

где k — константа скорости гидродесульфуризации дибензотиофена; K_{DBT} , $K_{\text{H}_2\text{S}}$, K_{H} — константы адсорбции дибензотиофена, H_2S и H_2 ; c_{DBT} , $c_{\text{H}_2\text{S}}$, c_{H} — концентрации дибензотиофена, H_2S и H_2 .

В условиях избытка H_2 $K_{\text{HCH}} \gg 1$, и уравнение (7) преобразуется к виду

$$r_{\text{HDS}} = k \frac{K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}}. \quad (8)$$

Поскольку H_2S значительно сильнее адсорбируется, чем дибензотиофен, т. е. $1 + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}} \gg K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}$, получаем

$$r_{\text{HDS}} = k \frac{K_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}}. \quad (9)$$

В условиях реакции произведение $K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}$ является величиной постоянной, поэтому константу скорости гидродесульфуризации дибензотиофена можно выразить как

$$K_{\text{DBT}} = k \frac{K_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{H}_2\text{S}}}, \quad (10)$$

и гидродесульфуризация дибензотиофена протекает по псевдопервому порядку:

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}, \quad (11)$$

где K_{DBT} — кажущаяся константа скорости (с^{-1}), c_{DBT} — концентрация дибензотиофена.

В присутствии кислородсодержащего ингибитора скорость реакции гидродесульфуризации дибензотиофена описывается уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда [13, 30, 31]:

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}} = \frac{k_{\text{DBT}} c_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{Inh}}^n c_{\text{Inh}}^n}, \quad (12)$$

где K_{Inh} — кажущаяся константа адсорбции ингибитора (кПа^{-1}), c_{Inh} — начальная концентрация ингибитора (кПа), n — показатель степени.

Тогда, используя уравнения (11) и (12), получим

$$\frac{r_{\text{DBT}}}{r_{\text{DBT}}} = \frac{k_{\text{DBT}}}{k_{\text{DBT}}} = 1 + K_{\text{Inh}}^n P_{\text{Inh}}^n. \quad (13)$$

K_{Inh} и n находили методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных и рассчитанных по уравнению (13) данных. При этом коэффициент корреляции $R^2 \geq 0.98$. Аналогичный подход использовали для гидрирования нафталина.

Зависимости экспериментальных и расчетных значений степени ингибирования реакций гидродесульфуризации дибензотиофена ($k'_{\text{DBT}}/k_{\text{DBT}}$) и гидрирования нафталина ($k'_{\text{Naph}}/k_{\text{Naph}}$) на синтезированных катализаторах представлены на рис. 3, а конверсии субстратов и ингибиторов при гидроочистке смеси дибензотиофен + нафталин с добавлением различных концентраций ингибитора суммированы в табл. 4.

Значения кажущихся констант адсорбции $K_{\text{инг}}$ гваякола и додекановой кислоты заметно различаются для $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. $K_{\text{инг}}$ додекановой кислоты выше на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, чем на $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в обеих реакциях (гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина). Кроме того, значения $K_{\text{инг}}$ додекановой кислоты выше, чем значения $K_{\text{инг}}$ гваякола на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, и наоборот, $K_{\text{инг}}$ гваякола больше, чем $K_{\text{инг}}$ додекановой кислоты на $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

Travert с соавт. [32] исследовали различия в свойствах активных фаз NiMoS и CoMoS методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO и DFT-расчетами и определили, что CO прочнее адсорбируется на CoMoS -центрах, чем на NiMoS , и, следовательно, при прочих равных условиях будет сильнее ингибировать активность CoMo -катализаторов.

Таблица 4

Значения кажущихся констант адсорбции и показателей степеней ингибирования реакций гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина

Катализатор	Гваякол				Додекановая кислота			
	гидродесульфуризация дибензотиофена		гидрирование нафталина		гидродесульфуризация дибензотиофена		гидрирование нафталина	
	n	$K_{\text{инг}}, \text{кПа}^{-1}$	n	$K_{\text{инг}}, \text{кПа}^{-1}$	n	$K_{\text{инг}}, \text{кПа}^{-1}$	n	$K_{\text{инг}}, \text{кПа}^{-1}$
$\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.86	0.063	0.73	0.053	0.76	0.636	0.33	0.197
$\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.34	0.068	0.86	0.113	0.37	0.026	0.62	0.041
Ref-MoS ₂	0.87	0.066	0.84	0.036	0.45	0.019	0.53	0.005

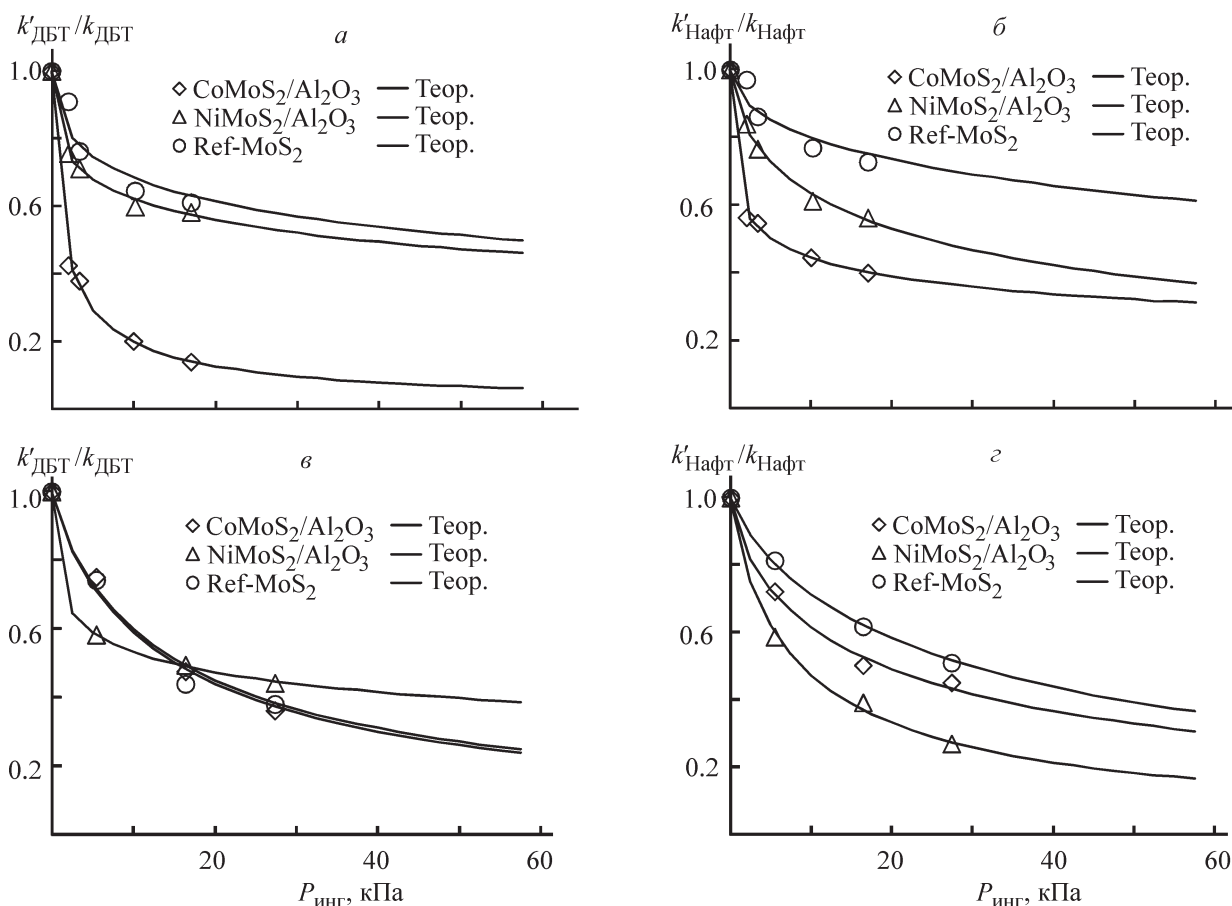


Рис. 3. Зависимость степени ингибирования в гидродесульфуризации дибензотиофена (а, в) и гидрировании нафталина (б, г) от парциального давления ингибитора: додекановой кислоты (а, б) или гваякола (в, г).

Маркеры — экспериментальные данные, линии — теоретические.

Badawi и др. [27], используя данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО, ПЭМ и расчета электронной структуры методом теории функционала плотности (DFT), установили влияние воды на стабильность сульфидных нанесенных Мо- и СоМо-катализаторов. Было показано, что добавление воды в процессе гидродеоксигенации 2-этилфенола приводит к незначительному снижению каталитической активности. Этот эффект полностью обратим в случае СоМо-катализаторов и частично обратим для непротитированных Мо-катализаторов. ИК-спектры адсорбированного СО свидетельствуют в пользу того, что обработка катализаторов водой при температуре реакции приводит к сильным и необратимым изменениям количества молибденовых центров непротитированных катализаторов, в то время как отравление водой активных центров протитированных кобальтовых катализаторов менее заметно и полностью обратимо. Анализ снимков ПЭМ ВР позволяет сделать вывод, что воздействие воды в условиях реакции приводит к значительному снижению средней

длины частиц активной фазы непротитированных катализаторов и не оказывает влияния на морфологию частиц СоМоS активной фазы. Расчеты методом DFT показали, что протитирование Со ребер кристаллитов МоS₂ приводит к повышению их стабильности в присутствии воды.

Все эти экспериментальные факты позволили сделать вывод, что частицы активной фазы МоS₂ непротитированных Мо-катализаторов в присутствии воды при температуре реакции способны терять значительное количество краевых атомов серы, что приводит к изменению морфологии активной фазы и природы активных центров. Для протитированных кобальтом катализаторов отравление водой намного слабее и полностью обратимо, так как атомы кобальта препятствуют обмену атома серы на атом кислорода в частицах активной фазы. Поэтому в реакциях гидродеоксигенации кобальт не только увеличивает активность катализаторов (протитирующий эффект), но также стабилизирует активную фазу в присутствии воды (стабилизирующий эффект).

Установленные степени ингибирования гидродесульфуризации дибензотиофена гваяколом и додекановой кислотой на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе совпадают с результатами, опубликованными Brunet с сотр., полученными на промышленном $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе [13]. Устойчивость катализаторов к присутствию додекановой кислоты в ходе гидродесульфуризации дибензотиофена уменьшается в ряду $\text{Ref-MoS}_2 > \text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3). Полученные результаты коррелируют со значениями энергии адсорбции CO на NiMoS- и CoMoS-фазах, рассчитанными методом DFT [32]. Более высокая устойчивость массивного Ref-MoS_2 по сравнению с нанесенными катализаторами может быть связана с более слабой адсорбцией на непромотированных активных центрах и ярко выраженной гидрирующей активностью, приводящей к уменьшенному образованию CO.

Выводы

Минимальной чувствительностью к додекановой кислоте и гваяколу в процессе совместной гидроочистки дибензотиофена и нафталина обладает массивный Ref-MoS_2 катализатор, что может быть вызвано более высоким количеством активных центров, на которых могут параллельно протекать реакции гидрирования, гидродеоксигенации и гидродесульфуризации без взаимного ингибирования, вызванного конкурирующей адсорбцией реагентов.

На основании обнаруженных зависимостей массивные непромотированные катализаторы на основе MoS_2 представляются наиболее перспективными для использования в ходе совместной гидроочистки растительного и нефтяного углеводородного сырья.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №14.574.21.0139 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0139).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Варакин Андрей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9934-5134>

Сальников Виктор Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8179-7645>

Пимерзин Андрей Алексеевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8988-4652>

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

Список литературы

- [1] Rye L., Blakey S., Wilson C. W. Sustainability of supply or the planet: a review of potential drop-in alternative aviation fuels // *Energy. Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 17–27. <https://doi.org/10.1039/b918197k>
- [2] Uusitalo V., Vaisanen S., Havukainen J., Havukainen M. Carbon footprint of renewable diesel from palm oil, jatropha oil and rapeseed oil // *Renewable Energy*. 2014. V. 69. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.020>
- [3] Zhang M., Sun A., Meng Y., Wang L., Jiang H., Li G. Catalytic performance of biomass carbon-based solid acid catalyst for esterification of free fatty acids in waste cooking oil // *Catal. Surv. Asia*. 2015. V. 19. P. 61–67. <https://doi.org/10.1007/s10563-014-9182-y>
- [4] Sugami Y., Minami E., Saka S. Renewable diesel production from rapeseed oil with hydrothermal hydrogenation and subsequent decarboxylation // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.117>
- [5] Falter C., Batteiger V., Sizmann A. Climate impact and economic feasibility of solar thermochemical jet fuel production // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 470–477. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03515>
- [6] Choi I. H., Hwang K. R., Han J. S., Lee K. H., Yun J. S., Lee J. S. The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process // *Fuel*. 2015. V. 158. P. 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.020>
- [7] Lappas A. A., Bezergianni S., Vasalos I. A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes // *Catal. Today*. 2009. V. 145. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.07.001>
- [8] Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review // *Fuel Proc. Tech.* 2009. V. 90. P. 1502–1514. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.016>
- [9] Mata T. M., Martins A. A., Caetano N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. P. 217–232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>
- [10] Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *Front. Energy Res.* 2015. V. 3. P. 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00028>
- [11] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel

- (ULSD) production // *Catal. Today*. 2010. V. 153. N 1. P. 1–68.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [12] Choi I. H., Lee J. S., Kim C. U., Kim T. W., Lee K. Y., Hwang K. R. Production of bio-jet fuel range alkanes from catalytic deoxygenation of jatropha fatty acids on a W₂O₃/Pt/TiO₂ catalyst // *Fuel*. 2018. V. 215. P. 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.094>
- [13] Philippe M., Richard F., Hudebine D., Brunet S. Inhibiting effect of oxygenated model compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 383. P. 14–23.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.055>
- [14] Philippe M., Richard F., Hudebine D., Brunet S. Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al₂O₃ catalyst in the presence of oxygenated compounds // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2013. V. 132–133. P. 493–498.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.029>
- [15] Varakin A. N., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A., Nikulshin P. A. Comparable investigation of unsupported MoS₂ hydrodesulfurization catalysts prepared by different techniques: advantages of support leaching method // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2018. V. 238. P. 498–508.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.003>
- [16] Nikulshin P. A., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A. The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid // *Catal. Today*. 2016. V. 271. P. 45–55.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.032>
- [17] Inamura K., Prins R. The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene // *J. Catal.* 1994. V. 147. P. 515–524.
- [18] Djamil J., Segler S. A., Dabrowski A., Bensch W., Lotnyk A., Schürmann U., Beweries T. The influence of carbon content on the structure and properties of MoS_xC_y photocatalysts for light-driven hydrogen generation // *Dalton Trans.* 2013. V. 42 (4). P. 1287–1292. <https://doi.org/10.1039/c2dt31967e>
- [19] Никульшин П. А., Сальников В. А., Жилкина Е. О., Пимерзин А. А. Влияние состава и кислотности нанесенных сульфидных катализаторов на их активность и дезактивацию в гидродеоксигенации гваякола // *Катализ в пром-сти*. 2014. Т. 4. С. 63–73.
<https://doi.org/10.1134/S2070050414040126>
- [20] Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Appl. Catal.* 1984. V. 13. P. 127–159.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
- [21] Varakin A. N., Salnikov V. A., Nikulshina M. S. Beneficial role of carbon in Co(Ni)MoS catalysts supported on carbon-coated alumina for Co-hydrotreating of sunflower oil with straight-run gas oil // *Catal. Today*. 2017. V. 292. P. 110–120.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.031>
- [22] Egorova M., Prins R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine // *J. Catal.* 2004. V. 221. P. 11–19.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00264-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00264-1)
- [23] Коклюхин А. С., Можяев А. В., Сальников В. А., Никульшин П. А. Promoter nature effect on the sensitivity of Ni-Mo/Al₂O₃, Co-Mo/Al₂O₃, and Ni-Co-Mo/Al₂O₃ catalysts to dodecanoic acid in the co-hydrotreating of dibenzothiophene and naphthalene // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 4. С. 490–498.
<https://doi.org/10.1134/S0023158417040085>
- [24] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: М.: Мир, 1984. С. 306.
- [25] Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials // *Chemie Ingenieur Technik*. 2010. V. 82. N 7. P. 1059–1073.
<https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- [26] Brillouet S., Baltag E., Brunet S., Richard F. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2014. V. 148–149. P. 201–211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.059>
- [27] Badawi M., Paul J., Cristol S., Payen E. Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: a DFT study // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 901–905.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.010>
- [28] Egeberg R., Michaelsen N., Skyum L., Zeuthen P. Hydrotreating in the production of green diesel // *Pet. Technol. Q.* 2010. V. Q2. P. 101–113.
- [29] Делий И. В., Власова Е. Н., Нухдин Л., Герасимов Е. Ю., Букхтиярова Г. А. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 2242–2250.
<https://doi.org/10.1039/c3ra46164e>
- [30] Laredo G. C. S., Antonio J., Cano J. L., Castillo J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 207. P. 103–112.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00620-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00620-7)
- [31] Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Baccard R., Vrinat M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyl dibenzothiophenes // *Appl. Catal. A: General*. 2002. V. 231. P. 253–261.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00063-7)
- [32] Travert A., Dujardin C., Mauge F., Veilly E., Cristol S., Paul J.-F., Payen E. CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: a combined IR and DFT study // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 1261–1270.
<https://doi.org/10.1021/jp0536549>