

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ХИНОЛИНА
НА ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА
НА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ NiCoMoS-КАТАЛИЗАТОРАХ,
НАНЕСЕННЫХ НА Al₂O₃, SiO₂ И SBA-15**

© Р. Э. Болдушевский¹, А. С. Коклюхин^{1,2}, А. В. Можяев^{1,2}, П. П. Минаев^{1,2},
А. И. Гусева¹, П. А. Никульшин^{1,2}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти,
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2

² Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
E-mail: boldushevskyre@vniinp.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2019 г.

После доработки 21 октября 2019 г.

Принята к публикации 30 октября 2019 г.

На носителях из гамма-оксида алюминия (γ -Al₂O₃), аморфного оксида кремния (SiO₂) и мезоструктурированного силиката (SBA-15) синтезированы триметаллические NiCoMo-катализаторы с равной поверхностной концентрацией активных компонентов, исследованы их физико-химические характеристики, в том числе морфология частиц активной фазы. Определена активность синтезированных катализаторов в целевых реакциях гидроочистки при различных концентрациях органического азотсодержащего ингибитора — хинолина (0–1000 ppm азота). Оценен эффект ингибирования хинолином реакций гидрообессеривания и гидрирования, протекающих на синтезированных катализаторах, и влияние природы и свойств подложки на этот эффект.

Ключевые слова: гидрообессеривание; гидроочистка; катализатор; NiCoMoS; SBA-15; SiO₂; Al₂O₃; ингибитор; хинолин

DOI: 10.1134/S0044461819130103

Производство нефтепродуктов с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками обуславливает повсеместное использование процесса гидроочистки нефтяного сырья с суммарной мощностью, уступающей только первичной перегонке [1], что делает катализаторы гидроочистки самым массовым и востребованным продуктом на рынке катализаторов нефтепереработки [2]. Это обстоятельство в условиях возрастающего спроса на ультранизкосернистые моторные топлива и вовлечения в переработку более тяжелого и нетрадиционного сырья делает разработку новых катализаторов гидроочистки перспективной задачей.

В то же время с ухудшением качества перерабатываемых нефтей, утяжелением их фракционного состава и увеличением доли вовлекаемых в производство товарных продуктов вторичных дистиллятов в

сырье гидроочистки возрастает не только содержание серы, но и концентрация соединений азота, до 30% из которых представлено основаниями (в основном хинолинового и анилинового ряда), являющихся для катализаторов гидроочистки не только коксогенными примесями, но и сильнейшими ядами, как показано в работах [3–5]. Эффекты взаимного ингибирования гидрообессеривания и гидродеазотирования представляются труднопредсказуемыми [6]. Это связано с тем, что гидрообессеривание пространственно-затрудненных сернистых соединений протекает по маршруту как прямого гидрообессеривания, так и предварительного гидрирования [7, 8] с различными скоростями, зависящими от строения молекул, и на различных активных центрах: координационно-ненасыщенных (кислотах Льюиса) или –SH-группах (кислотах Бренстеда). Сложный характер влияния

ингибиторов делает его изучение важной задачей при совершенствовании способов синтеза улучшенных сульфидных катализаторов.

Традиционный катализатор гидроочистки представляет собой нанесенные на оксид алюминия Ni или Co-промотированные наноразмерные частицы MoS_2 . При этом состав активной фазы катализатора во многом определяет ингибирующий эффект азотсодержащих соединений. Показано, что среди традиционных для гидроочистки композиций в большей степени азотсодержащими соединениями ингибируются CoMo-катализаторы, в меньшей — NiMo. Еще более устойчивыми к ингибированию являются NiW-катализаторы [9], имеющие также высокую гидродеазотирующую активность. В свою очередь нанесенные триметаллические NiCoMo-системы по активности в реакции гидрообессеривания существенно превосходят как NiMo так и CoMo биметаллические системы [10] и являются перспективными катализаторами гидроочистки. Исследование их устойчивости к основным каталитическим ядам имеет большое прикладное значение.

Также одним из обсуждаемых путей совершенствования катализаторов является разработка новых носителей, в том числе с введением силикатов и алюмосиликатов различных типов, так как природа и свойства подложки оказывают существенное влияние на размеры и структуру частиц активной фазы, электронные свойства координационно-ненасыщенных активных центров и, таким образом, на активность катализаторов в целевых реакциях гидроочистки [11–13], устойчивость к отравлению азотистыми основаниями и способность к их конверсии. Показано, что использование мезоструктурированных силикатных носителей, в частности SBA-15, позволяет добиться значительно увеличения активности катализаторов в целевых реакциях гидроочистки различных видов сырья по сравнению с аморфными носителями [14] за счет высокой дисперсности частиц активной фазы, распределенной в наноразмерных каналах SBA-15 [15].

Объем исследований, посвященных влиянию азотсодержащих ингибиторов на активность в целевых реакциях гидроочистки катализаторов, нанесенных на SBA-15, ограничен [16–19], что определяет актуальность изучения реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования на катализаторе с такой подложкой и их взаимного влияния. Целесообразно наряду с катализатором на структурированном силикате исследовать катализаторы с равной поверхностной концентрацией активных компонентов, нанесенные на аморфный алюмосиликат и традиционный оксид алюминия, что позволит исследовать ингибирую-

щий эффект азотсодержащего ингибитора на целевые реакции гидроочистки, протекающие на триметаллических NiCoMo-катализаторах, и оценить влияние носителя на устойчивость таких катализаторов. Полученные при этом результаты могут быть использованы при разработке катализаторов гидроочистки, в том числе сырья с высоким содержанием соединений азота: прямогонных и вторичных дизельных фракций, вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

Приготовление носителей и катализаторов. Для синтеза катализаторов были приготовлены носители трех типов: γ -окись алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), аморфный оксид кремния SiO_2 (Sigma-Aldrich), мезоструктурированный силикат (SBA-15).

Алюмооксидный носитель готовили пептизацией порошка бемита (Sasol) раствором азотной кислоты (7 мл на 100 г Al_2O_3), формовали экструзией, сушили и прокаливали на воздухе при температурах 60, 80, 110°C (по 2 ч) и 550°C (2 ч) соответственно. Носитель обозначен как Al_2O_3 .

Мезоструктурированный силикат готовили, используя триблок-сополимер Pluronic P123 ($M_n = 5800$, $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) в качестве темплата и тетраэтоксисилан (TEOS, Aldrich) в качестве источника кремния, по методике, описанной в [14]. Полученную после гидротермальной обработки твердую фазу отфильтровывали, отмывали, сушили и прокаливали на воздухе, после чего прессовали в таблетки.

Декамолибдодикобальтовую кислоту ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$) получали ионным обменом ее аммонийной соли на катионите по методике [10]. Совместный раствор прекурсоров готовили с использованием синтезированной $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$, карбоната никеля основного водного $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в качестве хелатирующего агента. Катализаторы готовили методом однократной пропитки по влагеомкости.

Поскольку носители имели различные текстурные характеристики, концентрации прекурсоров в пропиточном растворе рассчитывали таким образом, чтобы в готовом катализаторе поверхностная концентрация молибдена составляла $1.15 \text{ ат} \cdot \text{нм}^{-2}$, степень промотирования ($\lambda = \frac{\text{Ni}(\text{Co})}{\text{Ni}(\text{Co}) + \text{Mo}}$) при этом была равной 0.33, а отношение Ni/Co составляло 1.5, что оптимально для бипромотированных катализаторов, как показано в работе [10].

Фракцию носителей 0.25–0.50 мм после пропитки совместным раствором прекурсоров активных компо-

нентов сушили на воздухе при температурах 60, 80, 110°C (по 2 ч). Контролировали содержание активных металлов в катализаторе методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе EDX-7000P (Shimadzu).

Исследование носителей и катализаторов. Для полученных носителей и катализаторов были определены текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции N_2 на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $p/p_0 = 0.05–0.30$. Объем пор и радиус пор рассчитаны по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Для исследования активной формы катализаторов синтезированные образцы сульфидировали 6%-ным раствором диметилдисульфида (ДМДС) в толуоле при температурах 240 (10 ч) и 340°C (6 ч), давлении водорода 3.0 МПа.

Для определения морфологии частиц активной фазы сульфидированные катализаторы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Теспаи G2 20 с LaB6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. ПЭМ-снимки образцов получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200 000. С целью определения морфологических характеристик (средней длины частиц и числа слоев в кристаллите) на 10–15 представительных ПЭМ-снимках каждого катализатора было проанализировано около 500 кристаллитов MoS_2 , как описано в [10]. Дисперсность (D) частиц активной фазы была рассчитана на основе гексагональной модели Kasztelan [10, 20].

Каталитическую активность образцов исследовали в превращении модельных соединений: дибензотиофена (ДБТ) (2 мас%), нафталина (3 мас%), хинолина (0–1000 ppm азота в смеси), растворенных в толуоле. Активацию катализаторов проводили в условиях, описанных выше. Испытания проводили на микропроточной установке при температуре 340°C, давлении H_2 3.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 17–40 ч⁻¹, отношении $H_2/сырье = 500$ нм³/м³. Условия выбраны для работы катализаторов в кинетической области. Для определения констант скорости реакций гидрообессеривания дибензотиофена, гидрирования нафталина и гидродеазотирования хинолина с допущением, что реакции протекают по первому порядку, использовали уравнение

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

где k — константа скорости первого порядка (моль·г⁻¹·ч⁻¹), x — конверсия ДБТ (нафталина или хинолина) (%), F — расход сырья (моль·ч⁻¹), W — масса катализатора (г).

Принимая во внимание, что гидрообессеривание дибензотиофена протекает по двум маршрутам — гидрирования и прямого обессеривания, селективность катализатора ($S_{HYD/DDS}$) оценивали как отношение суммарной концентрации продуктов реакции, протекающей по маршруту гидрирования, к концентрации бифенила, образующегося по маршруту прямого гидрообессеривания [10].

Степень деазотирования x_{HDN} рассчитывали как долю азота, удаленного из исходного количества хинолина на пути всей его цепочки превращений, по уравнению

$$x_{HDN} = \frac{c_H}{c_N + c_{Qui} + c_H} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где x_{HDN} — степень удаления азота (%); c_H — концентрация продуктов реакции гидродеазотирования, не содержащих азот (пропилбензол, пропилциклогексан) (мас%); c_N — концентрация азотсодержащих продуктов реакции гидродеазотирования (тетрагидрохинолин, аминопропилбензол, аминопропилциклогексан) (мас%); c_{Qui} — концентрация хинолина после реакции (мас%).

Скорость реакции гидрообессеривания дибензотиофена в присутствии ингибитора описывается уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда [3, 21], что позволяет рассчитать отношение скорости реакции и констант скорости реакции без ингибитора и в присутствии такового по уравнению

$$\frac{r_{DBT}}{r'_{DBT}} = \frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = 1 + K_{Inh}^n P_{Inh}^n, \quad (3)$$

где r_{DBT} и k_{DBT} — скорость реакции и константа скорости реакции обессеривания дибензотиофена, r'_{DBT} и k'_{DBT} — скорость реакции и константа скорости реакции обессеривания дибензотиофена в присутствии ингибитора, K_{Inh} — кажущаяся константа адсорбции ингибитора (кПа⁻¹), n — показатель степени.

По уравнению (3), используя метод наименьших квадратов, на основании расчетных и экспериментальных данных находили K_{Inh} и n . При этом величина достоверности аппроксимации $R^2 \geq 0.98$. Аналогичный подход использовали для реакции гидрирования нафталина.

Обсуждение результатов

Характеристики носителей и сульфидных катализаторов представлены в табл. 1.

Среди использованных носителей наименьший радиус пор и соответственно наибольшую площадь поверхности имеет SBA-15, а наименьшую — Al_2O_3 , имеющий при этом наибольший размер пор. Для обеспечения одинаковой концентрации атомов Mo на поверхности, равной $1.15 \text{ ат} \cdot \text{нм}^{-2}$, массовая доля MoO_3 , вносимого в состав катализатора, увеличивается пропорционально площади поверхности носителя в ряду $Al_2O_3 < SiO_2 < SBA-15$ от 5.2 до 17.2 мас%, аналогичным образом изменяется массовая доля металлов-промоторов.

Удельная площадь поверхности катализаторов, объем и эффективный радиус пор снижались на всех типах носителей после нанесения металлов, но при малой поверхностной концентрации металлов снижение этих показателей было незначительным.

Морфологию кристаллитов активной фазы на поверхности сульфидированных катализаторов определяли методом ПЭМ ВР. Типичные ПЭМ-снимки образцов катализаторов приведены на рис. 1.

Черные нитевидные полосы на снимках соответствуют кристаллитам MoS_2 . Уменьшение средней длины частиц кристаллита происходит в ряду $SiO_2 > Al_2O_3 > SBA-15$. Существенно больший размер кристаллитов для катализатора, нанесенного на SiO_2 , по сравнению с Al_2O_3 объясняется меньшей силой взаимодействия оксидных прекурсоров активной фазы с подложкой [22], в то время как для NiCoMo/SBA-15 катализатора определяющим фактором для

средней длины частиц является текстура носителя. На ПЭМ-снимке SBA-15 (рис. 1) видны характерные для данного носителя каналы, которые имеют гексагональную форму [23]. В работе [24] было установлено, что рост кристаллитов ограничивается размерами каналов носителя, что обеспечивает более высокую дисперсность частиц активной фазы. Также на ПЭМ-снимке сульфидированного NiCoMo/SBA-15 катализатора можно видеть, что частицы MoS_2 упорядоченно расположены в мезопористых каналах носителя ($\sim 5.5 \text{ нм}$), в то время как на оксидах алюминия и кремния распределение частиц происходит хаотично. Число слоев MoS_2 в упаковке активной фазы было наименьшим для NiCoMo/ Al_2O_3 катализатора (1.8), в то время как образцы на основе SBA-15 и SiO_2 имели примерно одинаковое количество слоев (2.4–2.2). В работе [14] были получены похожие зависимости для CoMoS-систем. Авторы объясняли данную зависимость более сильным взаимодействием активной фазы с поверхностью Al_2O_3 [25, 26].

Гидроочистку модельного сырья выполняли при постоянном содержании дибензотиофена, нафталина и увеличении количества хинолина до 1000 ppm азота. Результаты изменения конверсии дибензотиофена и нафталина на NiCoMo/Sup катализаторах при добавлении в сырье хинолина представлены в табл. 2. Глубина превращений дибензотиофена при нулевом содержании хинолина была примерно одинакова на NiCoMo/SBA-15 и NiCoMo/ Al_2O_3 катализаторах, в то время как гидрирование нафталина было более активно на NiCoMo/SBA-15, о чем также свидетельствуют рассчитанные константы скорости реакции. Данный эффект связан с большим числом слоев в среднем

Таблица 1

Состав, морфология и текстурные характеристики приготовленных NiCoMo/Sup катализаторов

Катализатор	Содержание, мас%		$d(Mo)$, ат·нм ⁻²	Морфология частиц активной фазы			Текстурные характеристики		
	CoO (NiO)	MoO ₃		средняя длина \bar{L} , нм	среднее число слоев в кристаллите \bar{N}	дисперсность частиц D	удельная поверхность, $S_{ВЕТ}$, м ² ·г ⁻¹	объем пор $V_{пор}$, см ³ ·г ⁻¹	радиус пор R , Å
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	360	0.99	45
SBA-15	—	—	—	—	—	—	645	0.62	34
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	267	0.54	56
NiCoMo/SiO ₂	0.9 (1.3)	8.6	1.15	4.6	2.2	0.26	327	0.83	40
NiCoMo/SBA-15	1.8 (2.7)	17.2	1.15	3.6	2.4	0.32	559	0.58	19
NiCoMo/Al ₂ O ₃	0.5 (0.8)	5.2	1.15	3.8	1.8	0.30	248	0.52	36

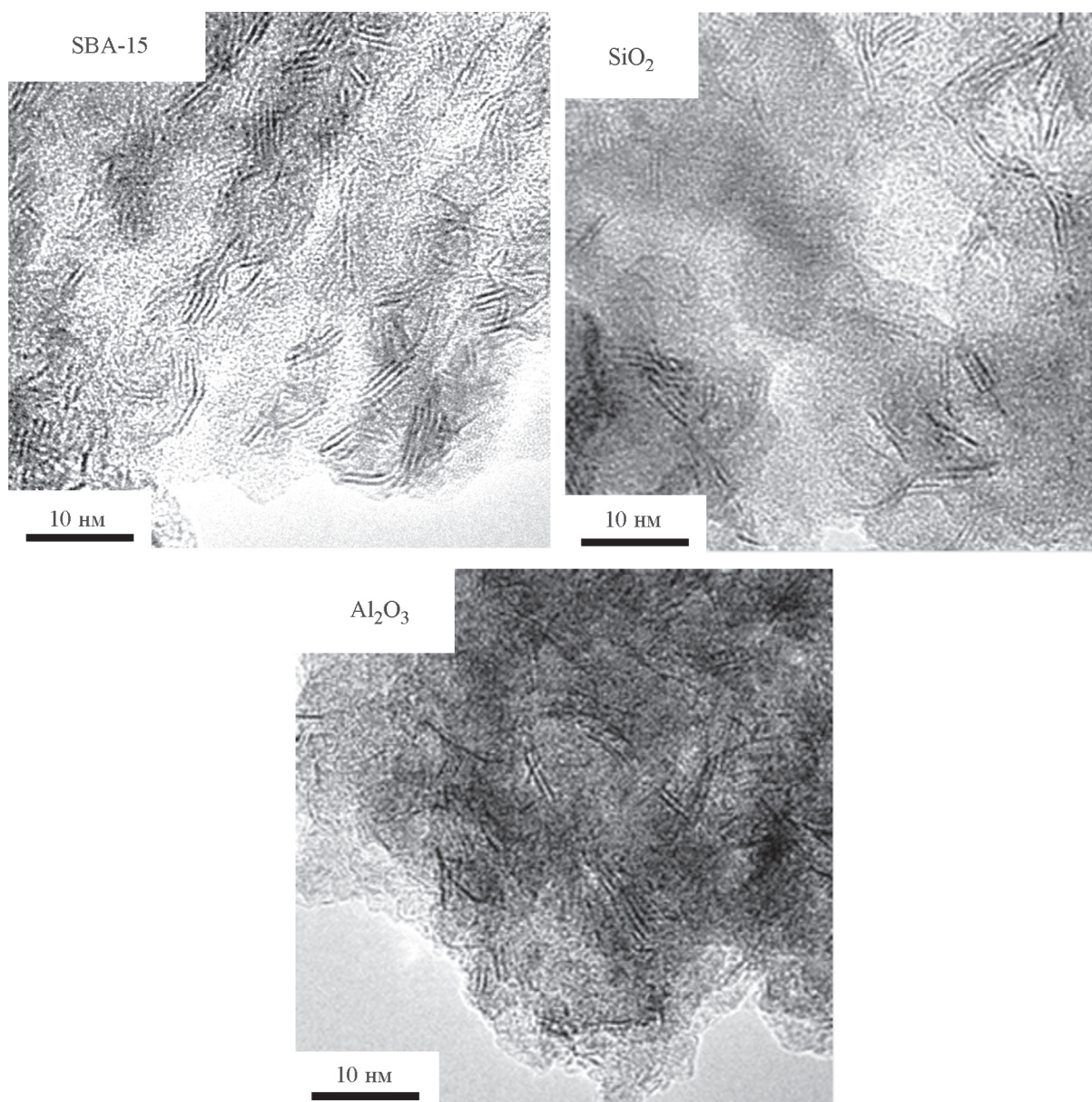


Рис. 1. ПЭМ-снимки синтезированных NiCoMo/Sup катализаторов.

Таблица 2

Каталитические свойства NiCoMo/Sup катализаторов в совместной гидроочистке ДБТ (2 мас%) и нафталина (3 мас%)

Катализатор	Конверсия, %		Константа скорости $k' \cdot 10^4$, моль \cdot г $^{-1}$ ·ч $^{-1}$		Селективность прямого гидрирования дибензотиофена S_{HYD}/DDS^*
	дибензотиофен	нафталин	дибензотиофен	нафталин	
NiCoMo/SiO ₂	65.3	30.3	24.9	18.2	0.28
NiCoMo/SBA-15	81.9	43.0	37.7	28.3	0.29
NiCoMo/Al ₂ O ₃	80.2	34.4	38.7	21.3	0.21

* При конверсии ДБТ 30%.

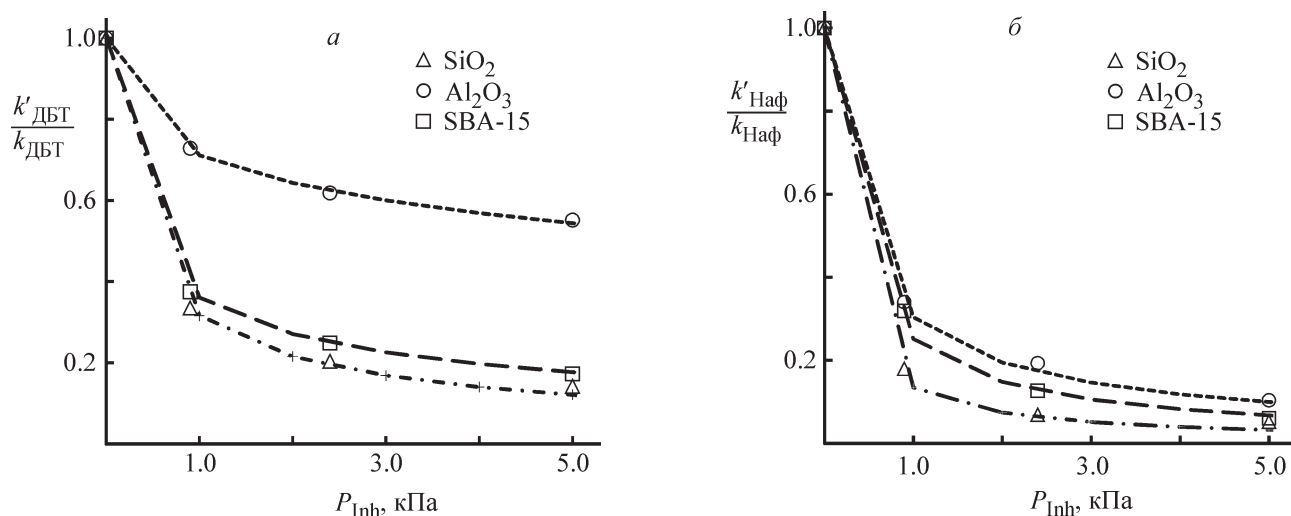


Рис. 2. Зависимость степени ингибирования гидрообессеривания дибензотиофена (а) и гидрирования нафталина (б) от парциального давления хинолина в присутствии NiCoMo/Sup катализаторов.

кристаллите MoS_2 и одновременно наибольшей дисперсностью сульфида.

Добавление хинолина в сырье в изученных концентрациях (100–1000 ppm азота) приводит к существенному снижению конверсии как дибензотиофена, так и нафталина вследствие конкурентной адсорбции хинолина и продуктов его гидрокаталитических превращений (рис. 2).

При этом для исследованных катализаторов чувствительность к ингибирующему действию хинолина в целевых реакциях снижается в ряду $\text{NiCoMo/SiO}_2 > \text{NiCoMo/SBA-15} > \text{NiCoMo/Al}_2\text{O}_3$, что связано с ослаблением хемосорбции хинолина, как показано в табл. 3. В указанном ряду, по-видимому, ослабляется и хемосорбция других соединений азота, в частности

тетрагидрохинолина и аммиака, являющегося конечным продуктом гидродеазотирования и более слабым ингибитором основных реакций гидроочистки, чем хинолин [4], так как степень гидродеазотирования в указанном ряду увеличивается и изменяется в пределах 14–48% для $\text{NiCoMo/Al}_2\text{O}_3$, 8–41% для NiCoMo/SBA-15 , 5–29% для NiCoMo/SiO_2 .

В то же время степень ингибирования реакций гидрирования выходит на плато при меньших концентрациях хинолина, вследствие чего в селективности превращений дибензотиофена по маршруту предварительного гидрирования ($S_{\text{HYD/DDS}}$) в области исследованных концентраций ингибитора наблюдается минимум, как показано на рис. 3, при парциальном давлении хинолина 1.5–1.8 кПа для катализаторов на

Таблица 3

Каталитические свойства Ni-CoMo/Sup катализаторов в совместной гидроочистке дибензотиофена (2 мас%) и нафталина (3 мас%) в присутствии ингибитора* (хинолин, 1000 ppm в пересчете на азот)

Катализатор	Конверсия, %		Константа скорости $k' \cdot 10^4$, моль \cdot г $^{-1}$ ·ч $^{-1}$		$S_{\text{HYD/DDS}}$	Ингибирующий эффект $1 - k'/k$		Степень превращения хинолина	
	дибензотиофен	нафталин	дибензотиофен	нафталин		ГДС	ГИД	конверсия, %	ГДА, %
NiCoMo/SiO ₂	14.1	1.8	3.6	0.9	0.43	85.8	94.9	93	5.3
NiCoMo/SBA-15	27.1	3.5	7.4	1.8	0.20	82.7	93.6	88	7.7
NiCoMo/Al ₂ O ₃	60.1	9.3	21.6	4.9	0.04	44.8	76.8	92	13.9

* ГДС — гидрообессеривание дибензотиофена, ГИД — гидрирование нафталина, ГДА — гидродеазотирование хинолина.

Таблица 4

Эффективные константы адсорбции ($K_{\text{Хин}}$) и показатели степени (n) хинолина в совместной гидроочистке дибензотиофена, нафталина и хинолина

Катализатор	Гидрообессеривание дибензотиофена		Гидрирование нафталина	
	n	$K_{\text{Хин}}$, кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Хин}}$, кПа ⁻¹
NiCoMo/SiO ₂	0.75	2.80	0.95	7.10
NiCoMo/SBA-15	0.60	2.61	0.95	3.15
NiCoMo/Al ₂ O ₃	0.48	0.14	0.85	2.64

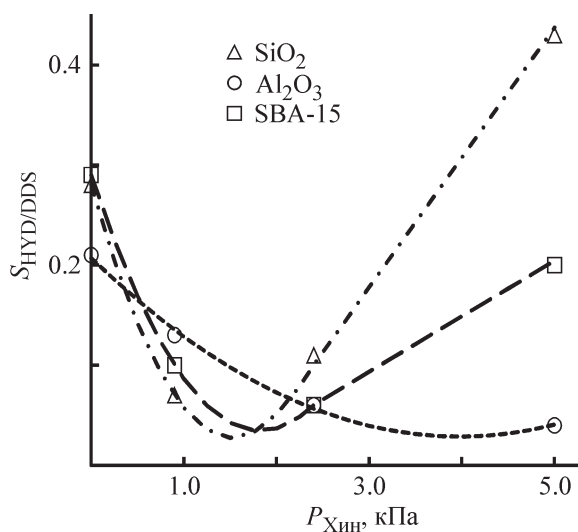


Рис. 3. Зависимость селективности маршрута предварительного гидрирования дибензотиофена от парциального давления хинолина в присутствии NiCoMo/Sup катализаторов.

силикатных носителях и 4.0 кПа — на алюмооксидном. Аналогичный эффект описан также для увеличения объемной скорости подачи сырья, содержащего хинолин [27].

Значения показателей степеней ингибирования хинолина (n) и кажущихся констант адсорбции ингибитора ($K_{\text{Хин}}$) для реакций гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина приведены в табл. 4. Константа адсорбции хинолина была выше для гидрирования нафталина, чем гидрообессеривания дибензотиофена, на всех катализаторах, т. е. хинолин в большей степени ингибирует реакции гидрирования в сравнении с реакцией гидрообессеривания дибензотиофена. Возможно, это связано с тем, что для гидрирования ароматических соединений необходимо как минимум два активных центра для планарной π -адсорбции, в то время как для гидрообессеривания достаточно и одного активного центра для якорной σ -адсорбции.

Выводы

Исследованы физико-химические характеристики NiCoMo-катализаторов, синтезированных с применением декамолибдодикобальтовой кислоты на различных носителях (Al₂O₃, SiO₂, SBA-15), и их активность в совместно протекающих реакциях гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии азотсодержащего органического ингибитора — хинолина в концентрации 0–1000 ppm в пересчете на азот.

В условиях равной поверхностной концентрации активных металлов синтезированные катализаторы различались морфологией частиц активной фазы: показавший худшую активность в гидрообессеривании и гидрировании NiCoMo/SiO₂ катализатор имел наименьшую дисперсность частиц по сравнению с NiCoMo/Al₂O₃. Данный эффект не возникает при использовании мезоструктурированного силикатного носителя SBA-15, высокая дисперсность активной фазы на котором обусловлена его структурой, и обеспечивает наибольшую активность в целевых реакциях.

Показано, что активность в реакциях гидрирования и гидрообессеривания снижается для всех катализаторов при увеличении концентрации ингибитора, при этом селективность гидрообессеривания дибензотиофена по маршруту гидрирования проходит через минимум при парциальном давлении хинолина 1.5–1.8 кПа для катализаторов на силикатных носителях и 4.0 кПа — на алюмооксидном. Одновременно с этим для NiCoMo/Al₂O₃ катализатора ингибирующий эффект хинолина минимален, о чем также свидетельствуют наименьшие константы адсорбции ингибитора, что обусловлено наибольшей гидродеазотирующей активностью и, таким образом, наименьшими локальными концентрациями сильного ингибитора — хинолина за счет образования более слабого — аммиака.

Полученный результат имеет практическую ценность с точки зрения разработки пакетной загрузки

реакторов гидрогенизационных процессов, где перед катализаторами основного слоя, в силу природы носителя имеющими большую чувствительность к органическим азотсодержащим ингибиторам, целесообразно использовать более устойчивые катализаторы с высокой гидродеазотирующей активностью.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Соглашение № 17-73-20386.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Болдушевский Роман Эдуардович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2714-8860>

Коклюхин Александр Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4737-120X>

Можжаев Александр Владимирович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3781-6073>

Минаев Павел Петрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2930-8207>

Гусева Алёна Игоревна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1885-4066>

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

Список литературы

- [1] *Robinson P. R., Geoffrey E. D.* Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals // Practical advances in petroleum processing. Springer, New York, 2006. P. 177–218. https://doi.org/10.1007/978-0-387-25789-1_7
- [2] *Silvy R. P.* Future trends in the refining catalyst market // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 261. N 2. P. 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.019>
- [3] *Laredo G. C., Altamirano E., De los Reyes J. A.* Self-inhibition observed during indole and o-ethylaniline hydrogenation in the presence of dibenzothiophene // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 207. N 1. P. 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00521-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00521-5)
- [4] *La Vopa V., Satterfield C. N.* Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds // J. Catal. 1988. V. 110. N 2. P. 375–387. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90328-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90328-4)
- [5] *Gutberlet L. C., Bertolacini R. J.* Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983. V. 22. N 2. P. 246–250. <https://doi.org/10.1021/i300010a016>
- [6] *Nguyen M. T., Pirngruber G. D., Albrieux F., Chainet F., Tayakout-Fayolle M., Geantet C.* How does an acidic support affect the hydrotreatment of a gas oil with high nitrogen content? // Energy & Fuels. 2019. V. 33. N 2. P. 1467–1472. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04116>
- [7] *Topsøe H., Knudsen K. G., Byskov L. S., Nørskov J. K., Clausen B. S.* Advances in deep desulfurization // Studies Surface Sci. and Catal. 1999. V. 121. N 13. P. 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80040-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80040-8)
- [8] *Gates B. C., Topsøe H.* Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Polyhedron. 1997. V. 16. N 18. P. 3213–3217. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00074-0)
- [9] *Минаев П. П., Коклюхин А. С., Маслаков К. И., Никулшин П. А.* Ингибирование хинолином реакций гидродесульфуризации и гидрирования на Co(Ni)PMo(W)/Al₂O₃ катализаторах: влияние состава активной фазы на устойчивость в гидроочистке модельного и нефтяного сырья // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 37–45. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-1-37-45> [*Minaev P. P., Koklyukhin A. S., Maslakov K. I., Nikulshin P. A.* Inhibiting HDS and HYD reactions with quinoline on Co(Ni)–PMo(W)/Al₂O₃ catalysts: Effect of active phase composition on stability in the hydrotreatment of a model petroleum raw material // Catal. Ind. 2017. V. 9. N 2. P. 146–155. <https://doi.org/10.1134/S2070050417020064>].
- [10] *Mozhaev A. V., Nikulshin P. A., Pimerzin A. A., Maslakov K. I., Pimerzin A. A.* Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.002>
- [11] *Raybaud P., Toulhoat H.* // Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. Technip, 2013. P. 151.
- [12] *Breyse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M.* Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.018>
- [13] *Luck F.* A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. 1991. V. 100. P. 781–80. <https://doi.org/10.1002/bscb.19911001102>
- [14] *Kokliukhin A., Nikulshina M., Sheldaisov-Meshcheryakov A., Mozhaev A., Nikulshin P.* CoMo hydro-treating catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ and SBA-15 prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid: In

- search of self-promotion effect // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. N 9. P. 2869–2879.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2480-7>
- [15] *Vradman L., Landau M. V., Herskowitz M., Ezersky V., Talianker M., Nikitenko S., Gedanken A.* High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation // *J. Catal.* 2003. V. 213. N 2. P. 163–175. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00012-X)
- [16] *Infantes-Molina A., Romero-Pérez A., Finocchio E., Busca G., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E.* HDS and HDN on SBA-supported RuS₂ catalysts promoted by Pt and Ir // *J. Catal.* 2013. V. 305. P. 101–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.001>
- [17] *Vallés V. A., Ledesma B. C., Pecchi G. A., Anunziata O. A., Beltramone A. R.* Hydrogenation of tetralin in presence of nitrogen using a noble-bimetallic couple over a Ti-modified SBA-15 // *Catal. Today.* 2017. V. 282. P. 111–122.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.004>
- [18] *Lei Z., Gao L., Shui H., Chen W., Wang Z., Ren S.* Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfided Ni–W/SBA-15 catalysts // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 10. P. 2055–2060.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.007>
- [19] *Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. N 24. P. 6024–6036.
<https://doi.org/10.1021/ja974025i>
- [20] *Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J. P.* A geometrical model of the active phase of hydro-treating catalysts // *Appl. Catal.* 1984. V. 13. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
- [21] *Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud 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. N 1. P. 253–261.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00063-7)
- [22] *Сальников В. А., Минаев П. П., Можжаев А. В., Пимерзин А. А., Митягин В. А., Алаторцев Е. И., Никульшин П. А.* Влияние природы носителей CoMoS катализаторов на гидродеоксигенацию гваякола как модельного соединения бионефти // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 2. С. 222–231 [*Sal'nikov V. A., Minaev P. P., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A., Mityagin V. A., Alatorsev E. I., Nikul'shin P. A.* Effect of support of CoMoS catalysts on hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of biopetroleum // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 2. P. 270–279.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218020155>].
- [23] *Chino N., Okubo T.* Nitridation mechanism of mesoporous silica: SBA-15 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 87. N 1. P. 15–22.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.034>
- [24] *Mendoza-Nieto J. A., Robles-Méndez F., Klimova T. E.* Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes // *Catal. Today.* 2015. V. 250. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.002>
- [25] *Breyse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M.* Overview of support effects in hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* 2003. V. 86. N 1–4. P. 5–16.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00400-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00400-0)
- [26] *Klimova T., Gutiérrez O., Lizama L., Amezcua J.* Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 133. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.019>
- [27] *Сальников В. А., Никульшин П. А., Пимерзин А. А.* Каталитические свойства сульфидов переходных металлов, полученных из гетерополисоединений типа Андерсона, в реакциях гидрирования, гидрообессеривания и гидродеазотирования // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 4. С. 267–279. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040126> [*Sal'nikov V. A., Nikul'shin P. A., Pimerzin A. A.* The catalytic properties of transition metal sulfides synthesized from Anderson-type heteropoly compounds in hydrogenation, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation reactions // *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. N 4. P. 233–244.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113040129>].