

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ХИНОЛИНА НА АКТИВНОСТЬ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* NiWS-КАТАЛИЗАТОРОВ<sup>#</sup>

© 2023 г. А. Ф. Зиниатуллина<sup>1</sup>, Т. С. Кучинская<sup>1,\*</sup>, М. И. Князева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: kuchinskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12 апреля 2023 г.

После доработки 2 июня 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Изучено влияние присутствия добавок хинолина и изменения количества сульфидирующего агента на активность полученного *in situ* NiWS-катализатора в процессе гидрирования нафталина. В присутствии 1 мас. % хинолина полученный катализатор активен – конверсия нафталина составила более 95%. Физико-химические свойства катализатора были исследованы методами РФЭС, РФА и ПЭМ. При мольном соотношении W:субстрат 1:40 и температуре 360°C повышение количества сульфидирующего агента с 1 до 5 мас. % приводит к снижению селективности по декалинам с 68% до 39%, соответственно. Выявлено, что степень декорирования никелем при добавлении 1 мас. % сульфидирующего агента равна 0.1. Увеличение добавки сульфидирующего агента до 5 мас. % приводит к повышению степени декорирования никелем до 0.3.

**Ключевые слова:** NiWS, получение катализатора *in situ*, гидрирование, нафталин, хинолин

**DOI:** 10.31857/S0028242123040081, **EDN:** OJMMUN

Истощение запасов легкой нефти приводит к необходимости использования нетрадиционных видов источников сырья, в частности тяжелую нефть, содержащую в своем составе значительное количество ароматических углеводородов (УВ) и гетероатомных соединений, в состав которых входят кислород (до 3.6 мас. %), сера (до 6.5 мас. %) и азот (до 1 мас. %) [1–3].

Зачастую первым этапом в переработке тяжелой нефти является процесс перегонки, благодаря чему происходит выделение фракций с различными температурами кипения. Фракции тяжелой нефти используются для получения топлива, которое в своем составе должно содержать низкое количество серы, азота и ароматических соединений, а также соответствовать экологическим стандартам каче-

ства [1, 4]. Для достижения данных показателей полученные из тяжелой нефти фракции подвергаются гидрокрекингу и гидрогенизации, в процессе которых гетероатомные соединения и ароматические УВ удаляются посредством гидроочистки и гидрирования, соответственно [5].

В процессе гидроочистки широкое применение получили нанесенные на оксид алюминия или цеолиты [3, 6] сульфидные катализаторы на основе переходных металлов, активными компонентами которых являются Mo и W, а Ni и Co используют в качестве промоторов [6]. Недостаток таких катализаторов – их быстрая дезактивация при переработке тяжелой нефти [7, 8]. В ходе термического воздействия высокомолекулярные ароматические соединения, входящие в состав тяжелой нефти, образуют неустойчивые радикальные фрагменты, которые способствуют быстрому коксообразованию [1]. Адсорбированный кокс на поверхности удаляется при регенерации катализатора, однако в процессе происходит разрушение подложки, что

<sup>#</sup> Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242123040081 для авторизованных пользователей.

в свою очередь влияет на его активность. Помимо кокса на активность нанесенных катализаторов влияет присутствие гетероатомных соединений [3]. Известно, что представленные в тяжелой нефти N-содержащие соединения, такие как хинолин и акридин, оказывают сильное ингибирующее действие на реакцию гидродесульфуризации из-за конкурентной адсорбции S- и N-содержащих соединений на активных центрах, что в свою очередь приводит к дезактивации катализатора [9–11].

Также известно, что N-содержащие соединения ингибируют и процесс гидрирования. В работе [12] авторами было выявлено, что в реакции гидрирования фенантрена на промышленном сульфидном катализаторе NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствие акридина снижает конверсию фенантрена из-за более высокой адсорбционной способности N-содержащих соединений. При этом в работе [13] было показано, что в реакциях гидрирования нафталина в присутствии хинолина NiWS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор показал более высокую каталитическую активность и устойчивость в сравнении с NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с этим, необходима разработка катализаторов, способных сохранять свою устойчивость и каталитическую активность в гидропроцессах при переработке тяжелой нефти, богатой ароматическими углеводородами и гетероатомными соединениями.

Для преодоления возникающих проблем, связанных с трудностью переработки высокоароматизованной тяжелой нефти, содержащей значительное количество гетероатомных соединений, была изучена возможность использования нанесенных катализаторов. Известно, что такие катализаторы могут быть получены *in situ* непосредственно в углеводородной среде путем разложения прекурсоров [8]. В работах было отмечено, что *in situ* полученные катализаторы показали высокую активность в реакции гидрообессеривания [4, 14], гидродеоксигенации [15, 16], в процессах гидрирования [17, 18] и гидроконверсии тяжелой нефти [19, 20]. Используемые для получения нанесенного катализатора прекурсоры подразделяются на две основные группы: маслорастворимые и водорастворимые. На сегодняшний день применение нанесенных катализаторов, полученных на основе маслорастворимых прекурсоров, позволяет поддерживать высокую каталитическую активность в средах со высоким содержанием гетероатомных соединений [21].

Цель работы – исследование влияния добавки хинолина на устойчивость и активность нанесенных NiWS-катализаторов, полученных *in situ* при различном количестве сульфидирующего агента, сформированных из маслорастворимых прекурсоров, в процессе гидрирования нафталина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ненанесенный NiWS-катализатор был получен *in situ* в углеводородном сырье. В качестве маслорастворимых прекурсоров использовали W(CO)<sub>6</sub> (99.99%, кат. номер 472956, «Sigma-Aldrich») и Ni(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>2</sub> (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, кат. номер 338184 «Sigma-Aldrich»). Сульфидирующим агентом в процессе формирования сульфидного катализатора была выбрана элементная сера (99.9% ООО «Компонент-Реактив»). В качестве субстрата для проведения реакции гидрирования использовали 10%-ный раствор нафталина (99%, кат. номер 147141, «Sigma-Aldrich») в *n*-октане (99%, кат. номер H6703, «Sigma-Aldrich»). В качестве вещества, моделирующего азотсодержащие соединения, присутствующие в нефти, был выбран хинолин (97%, кат. номер 8.02407, «Sigma-Aldrich»).

Зависимость каталитических свойств полученного *in situ* NiWS-катализатора от присутствия хинолина исследовали в процессе гидрирования нафталина при давлении водорода 5.0 МПа в течение 5 ч в условиях постоянного перемешивания реакционной смеси. В реактор автоклавного типа помещали 10%-ный раствор нафталина в *n*-октане, хинолин в количестве 1% от массы субстрата, навески W(CO)<sub>6</sub> и Ni(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COO)<sub>2</sub>. В процессе варьировали мольное соотношение W:субстрат, равное 1:10.5, 1:40, 1:70.3, 1:105.3, а мольное соотношение W:Ni было выбрано равным 2:1. Для определения влияния количества сульфидирующего агента на формирование структуры катализатора в реакционную смесь добавляли элементную серу в количестве 1, 2.5 и 5% от массы раствора нафталина. Температуру процесса изменяли с 360 до 380°C. Для изучения влияния добавок азотсодержащего компонента была проведена серия экспериментов гидрирования нафталина без добавления хинолина при аналогичных условиях.

Катализаторы NiWS были сформированы *in situ* в реакции гидрирования нафталина в при-

сутствии хинолина при температуре процесса 360°C в течение 5 ч, при давлении 5 МПа и добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %. Полученный катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием. Выделенные катализаторы промывали *n*-октаном (98%, ООО «Компонент-Реактив») и высушивали аргонном. Катализаторы хранили и транспортировали под слоем инертного газа в герметичной упаковке. Исследование структуры и морфологии полученных катализаторов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Tescan Osiris TEM (FEI) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Карты элементного распределения получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля (HAADF) (рис. А1 и А2, см. дополнительные материалы). По микрофотографиям, полученным методом ПЭМ, было определено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в упаковке. Средняя длина  $L$ , была рассчитана по формуле:

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

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

$$n_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}, \quad (2)$$

Дисперсия ( $D$ ) рассчитана путем деления общего количества атомов  $W$  на краевой поверхности ( $W_e$ ), включая угловые области ( $W_c$ ), на общее количество атомов  $W$  ( $W_T$ ) с использованием размеров частиц сульфида, измеренных на микрофотографиях ПЭМ:

$$D = \frac{W_e + W_c}{W_T}, \quad (3)$$

$$W_e = (6n_i - 12)\bar{N}, \quad (4)$$

$$W_c = 6\bar{N}, \quad (5)$$

$$W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}, \quad (6)$$

Среднее число слоев в упаковке  $N$  было рассчитано по формуле

$$\bar{N} = \frac{\sum N_i}{n}, \quad (7)$$

где  $n$  – число кристаллитов с  $N_i$  слоев.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был исследован поверхностный фазовый состав с использованием электронного спектрометра «PREVAC EA15» (ООО «Экситон Аналитик»). В качестве источника излучения был выбран  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ, 150 Вт). В качестве внутреннего стандарта использовали спектр  $C1s$  ( $BE = 284.8$  эВ). Абсолютное содержание фазы Ni–W–S на катализаторе поверхности ( $C_{NiWS}$ ) рассчитывали по формуле:

$$C_{NiWS} = \frac{[NiWS]C_{Ni}}{100}, \quad (8)$$

где  $[NiWS]$  — относительное содержание Ni в Ni–W–S фазе, %,  $C_{Ni}$  – содержание атомов Ni на поверхности катализатора, определенное методом РФЭС, ат. %.

Абсолютное содержание фазы  $WS_2$  на поверхности катализатора ( $C_{WS_2}$ ) рассчитывали по формуле:

$$C_{WS_2} = \frac{[WS_2]C_W}{100}, \quad (9)$$

где  $[WS_2]$  – относительное содержание W в фазе  $WS_2$ , %;  $C_W$  – содержание атомов W на поверхности, определяемое методом РФЭС, ат. %.

Степень декорирования никелем активной фазы определяли следующим образом:

$$\left(\frac{Ni}{W}\right) = \frac{C_{NiWS}}{C_{WS_2}}, \quad (10)$$

Отношение поверхностных концентраций (ат. %) Ni к W рассчитывается следующим образом:

$$\left(\frac{Ni}{W}\right)_{ат} = \frac{C_{Ni}}{C_W}, \quad (11)$$

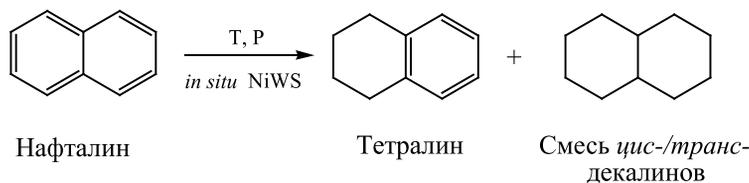


Схема 1. Схема реакций гидрирования нафталина.

Степень промотирования ребер кристаллитов NiWS определяли следующим образом:

$$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)_p = \frac{\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)_{\text{W}_T}}{\text{W}_e + \text{W}_c} \quad (12)$$

Для анализа фазового состава сульфидных катализаторов использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне  $2\theta$   $5^\circ$ – $75^\circ$  с шагом 0.04 со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  на приборе Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония). Фазовый состав определяли с использованием справочной базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Количественную оценку продуктов реакции гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (ООО НПФ «Мета-хром»), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой с неподвижной жидкой фазой SPB-1 ( $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ , Superlco), газ-носитель – гелий. Качественный анализ состава полученных жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Trace 1310 GC (Thermo Scientific), снабженном моноквадрольным масс-спектрометром ISQ 7000 (энергия ионизации 70 эВ) и капиллярной колонкой Varian VF-5MS ( $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ ), газ-носитель – гелий. Расчет селективности (%) по продуктам реакции и конверсии (%) нафталина были произведены по формулам:

$$\text{Селективность} = \frac{S_i}{\sum S_p} \times 100\%, \quad (13)$$

где  $S_i$  – площадь пика  $i$ -продукта,  $\sum S_p$  – сумма площадей пиков всех продуктов реакции гидрирования нафталина.

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum S_p}{\sum S_p + S_n} \times 100\%, \quad (14)$$

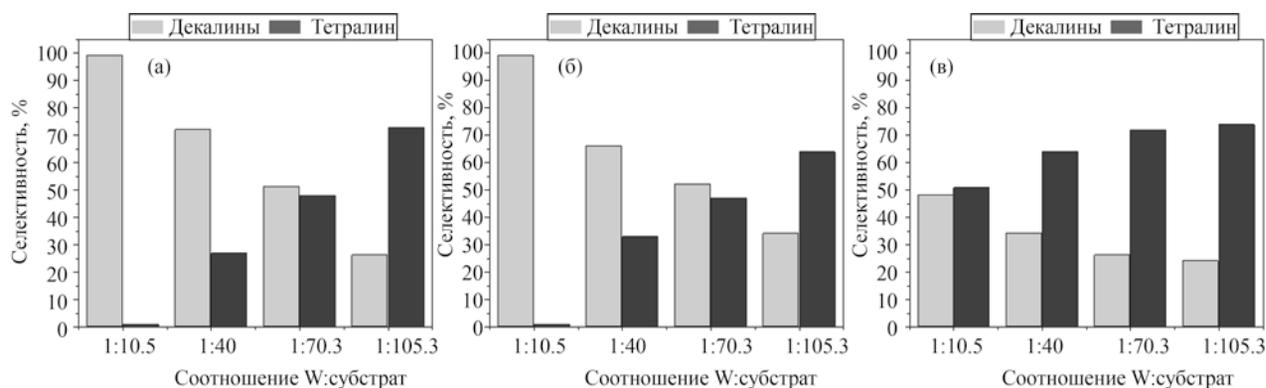
где  $S_n$  – площадь пика нафталина.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

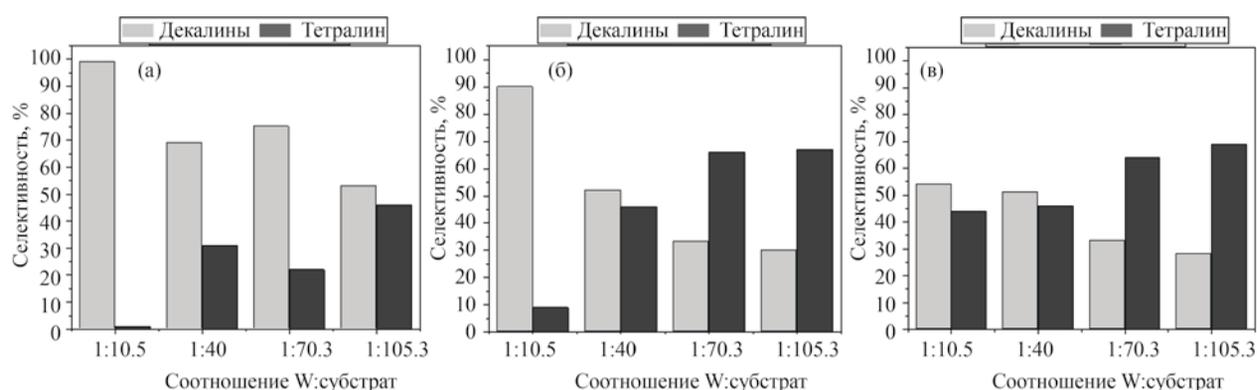
Гидрирование нафталина проводилось на *in situ* полученном NiWS-катализаторе. Продуктами реакции гидрирования нафталина являются тетралин и смесь *цис*-/*транс*-декалинов (схема 1).

Влияние изменения активности полученного *in situ* NiWS-катализатора при изменении количества сульфидирующего агента было изучено в процессе гидрирования нафталина (рис. 1 и 2). Конверсия нафталина вне зависимости от условий реакции составляла более 97%. При  $360^\circ\text{C}$  (рис. 1) и мольном соотношении W: субстрат 1:40 увеличение сульфидирующего агента с 1 мас. % до 5 мас. % приводит к снижению селективности по декалинам с 74% до 34%, соответственно (рис. 1а и 1в). Увеличение температуры процесса с 360 до  $380^\circ\text{C}$  (рис. 2) при одинаковых количествах сульфидирующего агента не привело к заметному изменению селективности по продуктам реакции. Однако повышение температуры до  $380^\circ\text{C}$  способствует увеличению селективности по декалинам с 51 до 75% с при соотношении W: субстрат 1:70.3, а также с 34% до 51% при соотношении W: субстрат 1:40, в случае добавления сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %, соответственно (рис. 2а и 2в).

Влияние добавки хинолина на активность полученного *in situ* NiWS-катализатора было изучено в процессе гидрирования нафталина при изменении количества добавляемого сульфидирующего агента и температурах  $360^\circ\text{C}$  (рис. 3) и  $380^\circ\text{C}$  (рис. 4). Изменение условий процесса не оказало влияния на конверсию, которая во всех экспериментах была



**Рис. 1.** Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина при температуре 360°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W: субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

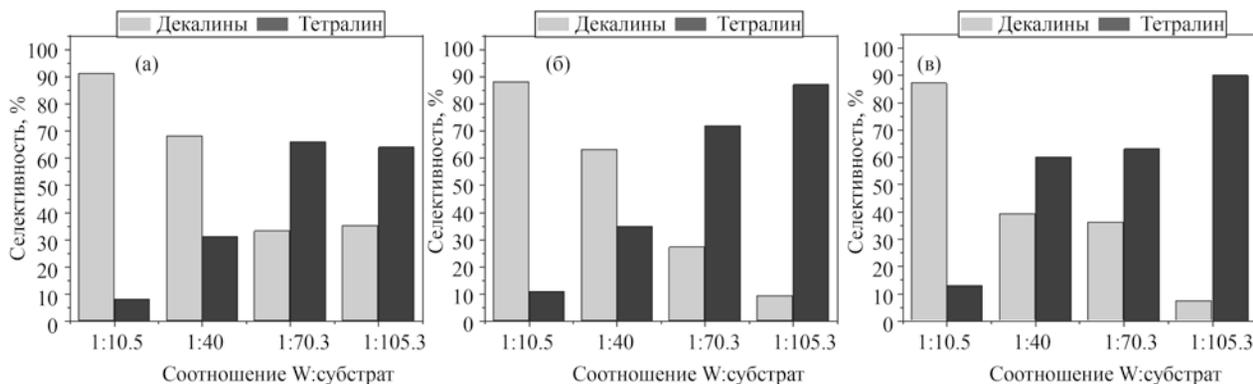


**Рис. 2.** Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина при температуре 380°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W: субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

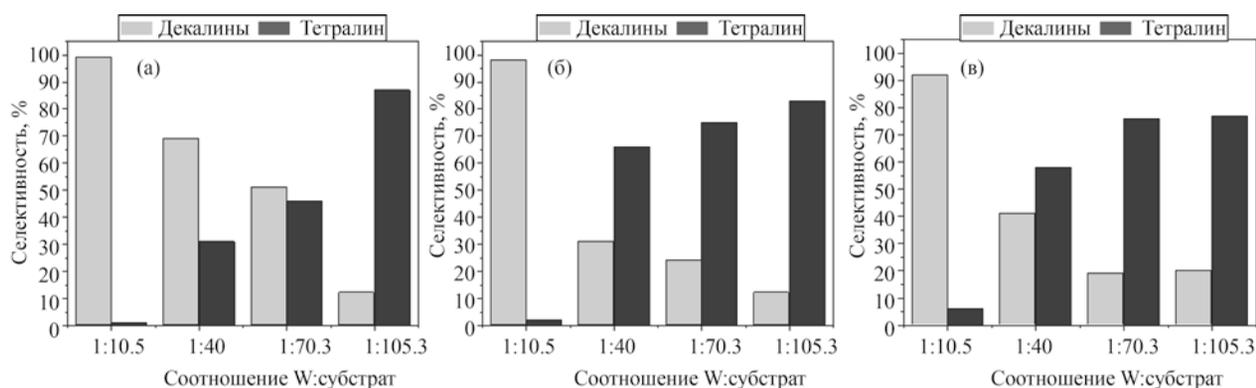
более 95%, однако повлияло на селективность по продуктам реакции. В случае температуры процесса равной 360°C, добавлении сульфидирующего агента в количестве 2.5 мас. % (рис. 3б) при соотношении W:субстрат 1:10.5 селективность по декалинам почти в 9 раз превышает селективность по тетралину и достигает 88%. Дальнейшее уменьшение количества добавляемых прекурсоров при соотношении W:субстрат равного 1:105.3 приводит к снижению селективности по декалинам до 11%. В случае мольного соотношения W:субстрат 1:40 селективность по декалинам составила 63% (рис. 3б). При уменьшении количества добавляемого сульфидирующего агента до 1 мас. % (рис. 3а) наблюдается незначительное повышение селективности по декалинам до 68%, увеличение же количества сульфидирующего агента до 5 мас. %

(рис. 3в) приводит к снижению селективности по декалинам до 39%. Это может быть обусловлено тем, что при увеличении добавки сульфидирующего агента в систему, происходит образование избыточного количества  $H_2S$ , который в свою очередь влияет на количество каталитических центров. Так, в работе [22] для катализатора  $MoS_2$  была отмечена аналогичная зависимость.

Повышение температуры процесса до 380°C (рис. 4), при мольном соотношении W:субстрат 1:10.5 и в случаи различного количества добавок сульфидирующего агента приводит к увеличению селективности по декалинам. Однако при соотношении W:субстрат 1:40 добавление сульфидирующего агента в количестве 2.5 мас. % (рис. 4б) приводит к их снижению с 63% при 360°C до 31% при 380°C.



**Рис. 3.** Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина в присутствии 1 мас. % хинолина при температуре 360°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W:субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.



**Рис. 4.** Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина в присутствии 1 мас. % хинолина при температуре 380°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W:субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

При сравнении результатов, полученных в процессе гидрирования нафталина без добавления хинолина и в его присутствии, установлено, что добавка хинолина, хоть и не влияет на конверсию нафталина, однако снижает почти во всех случаях селективность по декалинам. Это может быть обусловлено адсорбцией хинолина, при которой не только блокируются каталитические центры, но и замедляется процесс активации водорода [23].

При изучении фазового состава полученных частиц катализатора наблюдалось значительное уширение рефлексов, что указывает на плохую кристалличность  $WS_2$  и на существенную аморфизацию образцов, в связи с этим возникает сложность интерпретации рентгенограммы фазового состава

катализаторов (рис. 5). Рентгенограммы NiWS-катализаторов, полученных при добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %, схожи и основные рефлексы отвечают фазе  $WS_2$  (PDF № 8–237):  $2\theta \approx 14.3^\circ$  ( $hkl = 002$ ),  $33.4^\circ$  ( $hkl = 101$ ),  $39.5^\circ$  ( $hkl = 103$ ) и  $59.2^\circ$  ( $hkl = 008$ ).

В табл. 1 представлен фазовый состав на поверхности катализаторов NiWS (1% S) и NiWS (5% S), концентрация атомов C, O, Ni, W и S составляет 46.4, 10.3, 0.8, 12.7, 29.8 ат. % и 42.3, 10.9, 3.0, 12.1, 31.6, ат. %, соответственно. Для оценки фазового состава поверхности всех исследованных образцов была проведена деконволюция спектров  $Ni2p$ ,  $W4f$  и  $S2p$ . Деконволюция спектров  $Ni2p$  (рис. 6а и 7а) указывает, что Ni находится в

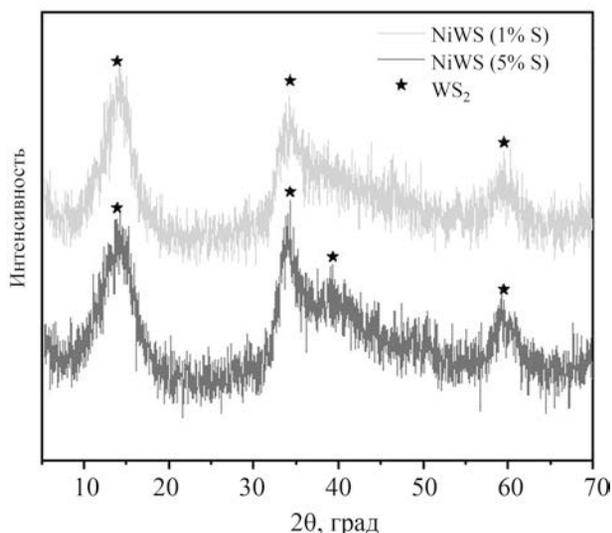
**Таблица 1.** Фазовый состав поверхности полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 1 и 5 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5

Элемент		NiWS (1% S)			NiWS (5% S)			Состояние
		энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %	энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %	
W4f	4f <sub>7/2</sub>	32.5	70.4	5.5	32.3	57.7	7.0	WS <sub>2</sub>
	4f <sub>5/2</sub>	34.6			34.5			
	4f <sub>7/2</sub>	33.0	16.6	3.7	33.0	24.6	3.0	WO <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
	4f <sub>5/2</sub>	35.2			35.0			
	4f <sub>7/2</sub>	36.3	13.0	3.5	36.3	17.7	2.1	WO <sub>3</sub>
	4f <sub>5/2</sub>	38.1			38.1			
Ni2p	2p <sub>3/2</sub>	853.3	16.0	0.1	853.1	16.5	0.5	NiS <sub>x</sub>
	2p <sub>1/2</sub>	870.4			870.3			
	2p <sub>3/2</sub>	854.3	71.1	0.5	854.2	64.2	2.0	Ni–W–S
	2p <sub>1/2</sub>	871.8			871.6			
	2p <sub>3/2</sub>	856.2	12.9	0.1	856.4	19.2	0.6	NiO
	2p <sub>1/2</sub>	874.7			874.5			
S2p	2p <sub>3/2</sub>	162.9	77.9	23.2	162.9	58.7	18.6	S <sup>2-</sup>
	2p <sub>3/2</sub>	164.1	20.0	5.9	164.2	37.7	11.9	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
	2p <sub>3/2</sub>	169.7	2.1	0.6	169.6	3.6	1.1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

трех состояниях NiS<sub>x</sub>, Ni–W–S и NiO. Для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов Ni преимущественно находится в форме Ni–W–S в количестве 71.1 и 64.2% (табл. 1), соответственно. Вольфрам

(рис. 6б и рис. 7б) находится в трех формах: WS<sub>2</sub>, WO<sub>4y</sub> и WO<sub>3</sub>. Для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов W на поверхности преимущественно находится в сульфидной форме в количестве 70.4 и 57.7%, соответственно. Деконволюция спектра S2p (рис. 6в и рис. 7в) показала, что сера находится в трех состояниях: S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub><sup>2-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Значительное количество присутствующей формы S<sup>2-</sup>, значение которой для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов составило 77.0 и 58.7%, соответственно, свидетельствует о высокой степени сульфидирования. Указанные в табл. 1 значения энергии связи для Ni2p, W4f и S2p во всех состояниях согласуются с литературными данными<sup>1</sup>. Степень декорирования никелем активной фазы, рассчитанная по формуле (11), указанной в экспериментальной части, для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов составила 0.1 и 0.3, соответственно (табл. 2).

На микрофотографиях, полученных NiWS-катализаторов методом ПЭМ, видна типичная для



**Рис. 5.** Рентгенограммы полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5 и добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %.

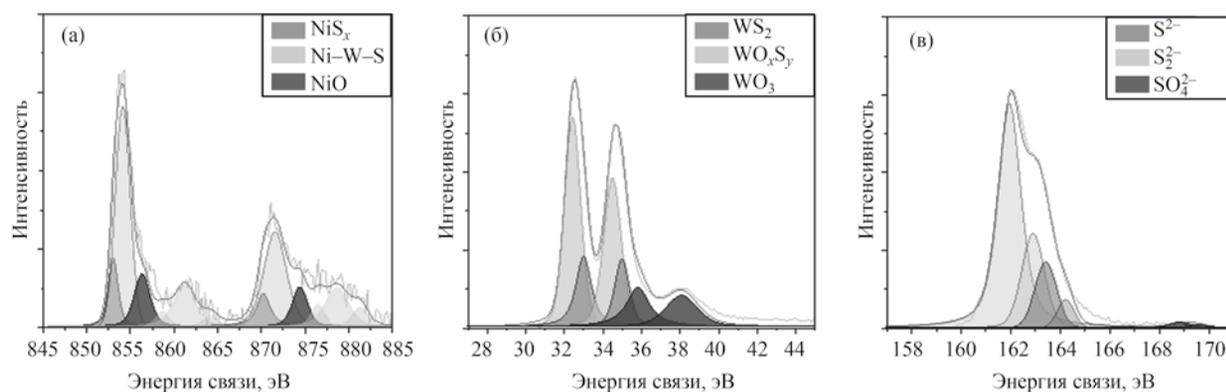
<sup>1</sup> Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., and Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, Gaithersburg: National Inst. of Standards and Technology, 2012. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5 и количестве сульфидирующего агента равного 1 и 5 мас. %

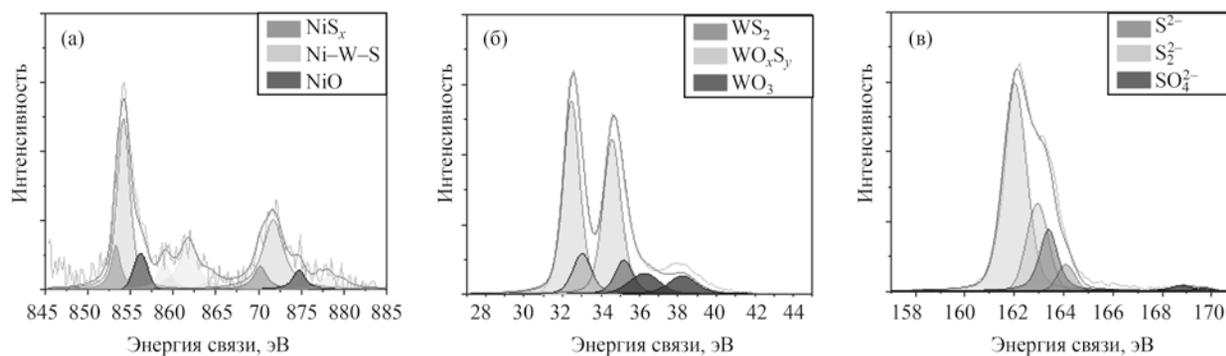
Катализатор	Геометрические характеристики активной фазы			$(\text{Ni}/\text{W})_{\text{ат}}$	$(\text{Ni}/\text{W})$	$(\text{Ni}/\text{W})_{\text{р}}$	$C_{\text{Ni-W-S}}$ , ат. %
	$\bar{L}$ , нм	$\bar{N}$	$D$				
NiWS (1 мас. %)	8.2	3.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.5
NiWS (5 мас. %)	5.7	3.5	0.3	0.3	0.3	1.0	2

сульфидов слоистая сульфидная структура  $\text{WS}_2$ . Сульфидные частицы катализаторов NiWS (1% S) (рис. 8) и NiWS (5% S) (рис. 9) образуют агрегаты с различным диаметром от 40 до 580 нм. Для

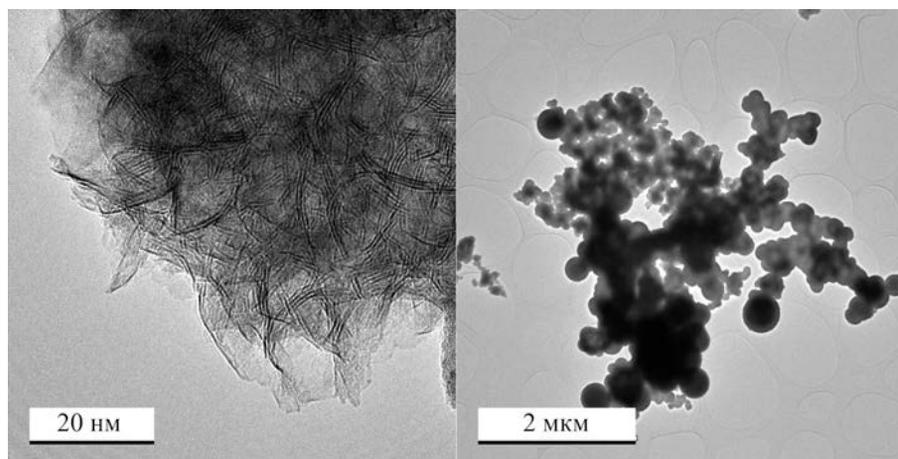
NiWS (1% S) катализатора средняя длина частиц и среднее количество слоев в упаковке были равны 8.2 нм и 3.0, соответственно (табл. 2). Увеличение добавки сульфидирующего агента до 5% приводит



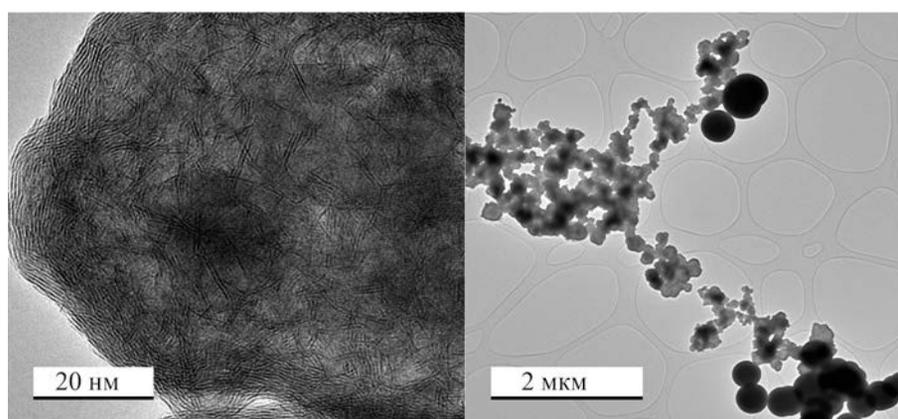
**Рис. 6.** Деконволюция спектров (а) –  $\text{Ni}2p$ , (б) –  $\text{W}4f$ , (в) –  $\text{S}2p$  полученного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавки сульфидирующего агента в количестве 1 мас. % и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.



**Рис. 7.** Деконволюция спектров: (а) –  $\text{Ni}2p$ , (б) –  $\text{W}4f$ , (в) –  $\text{S}2p$  полученного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавки сульфидирующего агента в количестве 5 мас. % и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.



**Рис. 8.** Микрофотографии, полученные с использованием ПЭМ, сформированного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 1 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.



**Рис. 9.** Микрофотографии, полученные с использованием ПЭМ, сформированного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10%-ного раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 5 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.

к уменьшению средней длины до 5.7 нм и увеличению среднего числа кристаллитов в упаковке до 3.5.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было выявлено, что при добавлении 1 мас. % хинолина полученные *in situ* при различных количествах сульфидирующего агента NiWS-катализаторы в процессе гидрирования остаются активными. Однако добавка хинолина в системе влияет на селективность по продуктам

реакции; так при температуре 380°C, мольном соотношении W: субстрат 1:105.3, количестве сульфидирующего агента 1 мас. % добавка хинолина приводит к снижению селективности по декалинам с 53% до 12%. Для полученного *in situ* NiWS-катализатора при добавлении 5 мас. % сульфидирующего агента значение дисперсии составило 0.3, что указывает на получение ультрадисперсного катализатора, который не уступает по своим свойствам нанесенному аналогу, активность которого был изучена в присутствии хинолина в работе [13].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», у остальных авторов отсутствует конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Л. Максимов, М.И. Князева и Т.С. Кучинская поставили цели и задачи исследования, предложили набор физико-химических методов анализа для изучения катализатора; Т.С. Кучинская и А.Ф. Зиниатуллина обработали данные, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. А.Ф. Зиниатуллина провела каталитические эксперименты и интерпретировала результаты хроматографического анализа смесей продуктов, подготовила графические материалы для публикации.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зиниатуллина Айгуль Фанисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-0194>

Кучинская Татьяна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2908-0353V>

Князева Мария Игоревна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S.* Hydroprocessing of heavy residual oil: opportunities and challenges // *Catal Today*. 2019. V. 329. P. 125–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.067>
2. *Guerrero-Ruiz A., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Ramos I., Lopez-Agudo A., Fierro J.L.G.* Catalytic behaviour of carbon-supported FeM (M = Ru, Pt) in pyridine hydrodenitrogenation // *Fuel*. 1995. V. 74. P. 279–283. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)92666-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)92666-T)
3. *Looi P.Y., Mohamed A.R., Tye C.T.* Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 181. P. 717–724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.080>
4. *Trakarnpruk W., Seentrakoon B., Porntangjitlikit S.* HDS of diesel oils by MoS<sub>2</sub> catalyst prepared by in situ decomposition of ammonium thiomolybdate // *Silpakorn University Science and Technology Journal* 2. 2008. V. 7. P. 133. <https://doi.org/10.14456/sustj.2008.1>
5. *Trejo F., Ancheyta J.* Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude // *Catal. Today*. 2005. V. 109. № 1–4. P. 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.005>
6. *Raghuveer C.S., Thybaut J.W., De Bruycker R., Metaxas K., Bera T., Marin G.B.* Pyridine hydrodenitrogenation over industrial NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Application of gas phase kinetic models to liquid phase reactions // *Fuel*. 2014. V. 125. P. 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.017>
7. *Marafi A., Hauser A., Stanislaus A.* Deactivation patterns of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni–MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization // *Catal. Today*. 2007. V. 125. № 3–4. P. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.060>
8. *Сизова И.А., Максимов А.Л.* Сульфидные Ni–Mo катализаторы гидрирования нафталина, полученные *in situ* разложением маслорастворимых прекурсоров // *Наногетерогенный катализ*. 2017. Т. 2. № 1. С. 50–54. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010099> [*Sizova I.A., Maksimov A.L.* Nickel–molybdenum sulfide naphthalene hydrogenation catalysts synthesized by the *in situ* decomposition of oil-soluble precursors // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 595–599. <https://doi.org/10.1134/S096554411707009X>].
9. *Zepeda T.A., Pawelec B., Obeso-Estrella R., de León J.D., Fuentes S., Alonso-Núñez G., Fierro J.L.G.* Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P // *Appl. Catal., B*. 2016. V. 180. P. 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.013>
10. *Humbert S., Izzet G., Raybaud P.* Competitive adsorption of nitrogen and sulphur compounds on a multisite model of NiMoS catalyst: A theoretical study // *J. Catal.* 2016. V. 333. P. 78–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.016>
11. *Rana M.S., Al-Barood A., Brouesli R., Al-Hendi A.W., Mustafa N.* Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.014>

12. Venuti Björkman J.J., Hruby S.L., Pettersson L.J., Kantarelis E. Investigating the Effects of Organonitrogen Types on Hydrodearomatization Reactions over Commercial NiMoS Catalyst // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 7. P. 736. <https://doi.org/10.3390/catal12070736>
13. Никольшина М.С., Можяев А.В., Никольшин П.А. Влияние хинолина на гидрообессеривание и гидрирование на би- и триметаллических NiMo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах гидроочистки // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 1. С. 87–94. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010122> [Nikul'shina M.S., Mozhaev A.V., Lancelot C., Blanchard P., Lamontier C., Nikul'shin P.A. Effect of quinoline on hydrodesulfurization and hydrogenation on bi- and trimetallic NiMo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 105–112. <https://doi.org/10.1134/S10704272190100154>].
14. Вутолкина А.В., Махмутов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Копицын Д.С., Глотов А.П., Егзарьянц С.В., Караханов Э.А. Гидропревращение производных тиофена на дисперсных Ni–Mo сульфидных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 2. С. 130–135. <https://doi.org/10.1134/S2414215818020144> [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Kopytsin D.S., Glotov A.P., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of thiophene derivatives over dispersed Ni–Mo sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 1227–1232. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140141>].
15. Кучинская Т.С., Мамян Л.Г., Князева М.И. Гидродеоксигенация дифениливого эфира на полученном *in situ* NiMoS катализаторе // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 2. С. 107–113. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020040> [Kuchinskaya T.S., Mamian L.G., Kniazeva M.I. Hydrodeoxygenation of diphenyl ether over an *in situ* NiMoS catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 1124–1130. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100054>].
16. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via *in situ* H<sub>2</sub> generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Appl. Catal., B*. 2022. V. 312. P. 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
17. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, полученные *in situ* в углеводородной среде, для гидрирования ароматических углеводородов // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 4. С. 319–319. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040115> [Sizova I.A., Serdyukov S.I., Maksimov A.L. Nickel-tungsten sulfide aromatic hydrocarbon hydrogenation catalysts synthesized *in situ* in a hydrocarbon medium // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 470–480. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060110>].
18. Вутолкина А.В., Махмутов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Глотов А.П., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Гидрирование ароматических субстратов на дисперсных Ni–Mo сульфидных катализаторах в системе H<sub>2</sub>O/CO // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 12–17. <https://doi.org/10.1134/S2414215818010094> [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Glotov A.P., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Hydrogenation of aromatic substrates over dispersed Ni–Mo sulfide catalysts in system H<sub>2</sub>O/CO // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 528–534. <https://doi.org/10.1134/s0965544118070095>].
19. Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. Nanoparticle technology for heavy oil *in-situ* upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges // *Appl. Energy*. 2014. V. 133. P. 374–387. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
20. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 18–24. <https://doi.org/10.1134/S2414215818010045> [Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Zekel' L.A., Kadieva M.K. Heavy oil hydroconversion in the presence of ultrafine catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 535–541. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>].
21. Ma Y., Zhang J., Wu W., Cai Z., Cao Y., Huang K., Jiang L. Trialkylmethylammonium molybdate ionic liquids as novel oil-soluble precursors of dispersed metal catalysts for slurry-phase hydrocracking of heavy oils // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 253. P. 117516. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117516>
22. Leglise J., van Gestel J., Duchet J.C., Promotion and inhibition by hydrogen sulfide of thiophene hydrodesulfurisation over a sulfide catalyst // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. № 5. P. 611–612. <https://doi.org/10.1039/C39940000611>
23. Furimsky E., Massoth F. E. Hydrodenitrogenation of petroleum // *Catal. Rev.* 2005. V. 47. № 3. P. 297–489. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>