

УДК: 544.47+544.478.1+665.658.2

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ И ПРОЦЕССА *IN SITU* ФОРМИРОВАНИЯ НЕНАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИДИНА И НАФТАЛИНА ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

© 2024 г. М. И. Князева*, А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 199991 Россия

*E-mail: knyazeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10 сентября 2024 г.

После доработки 30 сентября 2024 г.

Принята в печать 10 декабря 2024 г.

Ненанесенные сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы получены *in situ* из соответствующих маслорастворимых соединений-прекурсоров и элементной серы в реакционных смесях нафталин–пиридин различного состава при 380°C, 5.0 МПа Н₂, 5 ч и содержании Ni и W, соответственно, 7.3×10^{-5} и 1.5×10^{-4} моль. Установлено, что состав продуктов гидрирования нафталина и гидродеазотирования пиридина зависит от состава реакционной смеси и количества элементной серы, вводимой для *in situ* формирования сульфидных катализаторов. При полной конверсии нафталина с ростом содержания пиридина в смеси (от 0.5 до 9 мас.%) доля декалинов в продуктах снижается от 97 до 71 мас.% при мольном соотношении в катализаторе S/W, равном 4, и от 97 до 51 мас.% при S/W, равном 10. С увеличением мольного соотношения нафталин/пиридин от 0.5 до 60 наблюдали снижение степени превращения пиридина от 100 до 91% (при S/W, равном 4 мольн.) и от 100 до 81% (при S/W, равном 10 мольн.). Показано, что увеличение содержания серы способствует формированию более дисперсных частиц сульфида вольфрама, характеризующихся высокой степенью промотирования атомами никеля¹.

Ключевые слова: ненанесенный сульфидный катализатор, гидродеазотирование, гидрирование, пиридин, нафталин

DOI: 10.31857/S0028242124050054, **EDN:** MUSVIT

Ненанесенные сульфиды молибдена и вольфрама в течение многих лет являются объектами исследования различных научных групп. Сначала их использовали в процессах ожижения угля [1] и гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья [2]. К настоящему моменту опубликован ряд обзорных исследований по данной тематике, например [3–6].

Известно, что биметаллические ненанесенные сульфиды молибдена и вольфрама (про-

мотированные никелем или кобальтом) — эффективные катализаторы различных процессов: гидродеароматизации углеводородов [7], гидрообессеривания тиофенов [8–11], гидродеоксигенации фенолов [12, 13], жирных кислот, растительных масел [14, 15] и др.

Отдельно следует выделить направление, касающееся получения биметаллических ненанесенных сульфидов непосредственно в реакционной среде (*in situ*). В большинстве случаев для этого используют различные комбинации прекурсоров — источника молибдена/вольфрама и кобальта/никеля, а также источник серы для формирования сульфида. Так авторами [16] *in situ* из так назы-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242124050054

ваемых маслорастворимых прекурсоров — гексакрбониллов вольфрама и молибдена, никеля(II) и кобальта(II) 2-этилгексаноатов в присутствии добавок элементарной серы был получен ряд сульфидных NiMo-, CoMo- и NiW-катализаторов гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола. Было установлено, что наибольшую активность проявляет именно NiW-сульфидный катализатор, обеспечивающий практически полное превращение исходного субстрата, что авторы связывают с формированием наиболее высокодисперсных промотированных никелем частиц сульфида вольфрама. Следующая работа этого научного коллектива была посвящена исследованию вопроса о возможности гидрирования непредельных соединений в присутствии хлорорганических компонентов на примере смеси гептена-1 и 1,4-дихлорбензола также на NiW-катализаторе, сформированном *in situ* [17], в результате наблюдали синергетический эффект: в присутствии олефина гидродехлорирование протекало активнее.

В цикле работ авторов [18–20] показано, что при разложении *in situ* нафтенатов никеля и кобальта, гексакрбониллов молибдена и вольфрама, также в присутствии добавок элементарной серы формируются высокодисперсные промотированные сульфиды молибдена/вольфрама, катализирующие процессы гидрирования замещенных нафталинов, антрацена, гидрообессеривания тиофена и замещенных дибензотиофенов в системе H_2O/CO . В работе [21] для получения сульфидных NiMo катализаторов гидрирования ими были выбраны уже водорастворимые соли — молибдат аммония и нитрат никеля. Однако ранее нашими коллегами было проведено сравнительное исследование никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов гидродеароматизации, полученных *in situ* из различных соединений никеля и вольфрама: комплексной соли $[BMPip]_2Ni(WS_4)_2$, водорастворимых солей никеля и вольфрама, а также из маслорастворимых прекурсоров — $W(CO)_6$ и $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ [22]. Было установлено, что использование именно маслорастворимых прекурсоров позволяет достичь высокой степени сульфидирования и промотирования никелем формируемых частиц сульфида вольфрама и именно этот катализатор проявил наибольшую активность в гидрировании нафталина и гидродеароматизации/гидрообессеривании легкого газойля каталитического крекинга.

Помимо актуальности проблемы гидрирования ароматических соединений и удаления гетероатомов в процессах гидрообессеривания, гидродеоксигенации, гидродехлорирования важной является задача удаления азота. Несмотря на то, что его содержание в нефтяном сырье невелико и не превышает 1 мас.% [23], все чаще ставится цель вовлечь в переработку альтернативные источники углеводородов, где содержание азота выше, к примеру, сланцевую нефть, где по некоторым данным содержится более 2 мас.% азота [24]. Или биомассу, которая в зависимости от происхождения может содержать до 10 мас.% азота [25, 26]. Анализ литературных данных показал ограниченность сведений по применению промотированных биметаллических ненанесенных катализаторов на основе сульфидов молибдена и/или вольфрама в процессах деазотирования. Авторами работы [27] описан метод приготовления гранулированных сульфидных NiMoW-катализаторов гидроочистки без носителя и изучено влияние атомного соотношения Ni/Mo/W на свойства и активность в гидроочистке прямогонного вакуумного газойля. Установлено, что состав катализатора не оказывает существенного влияния на степень гидродеазотирования. Работы, посвященные исследованию свойств промотированных дисперсных сульфидных вольфрамовых или молибденовых катализаторов гидродеазотирования, формируемых *in situ*, к настоящему моменту не опубликованы.

Выше отмечено, что для получения *in situ* сульфидных катализаторов используют элементарную серу; в условиях проведения гидрогенизационных процессов образуется сероводород [19], содержание которого будет зависеть от количества серы, вводимого в реакционную систему. В работе [28] показано, что H_2S влияет на гидродеазотирование азотсодержащих соединений в присутствии сульфидного катализатора NiMo/ Al_2O_3 , — значительно увеличивается скорость разрывов связей C–N, а скорость стадий гидрирования немного уменьшается. Это связывают с преобразованием анионных вакансий серы, необходимых для гидрирования, в группы –SH, которые, как предполагается, активны в разрыве связи C–N.

Авторами [29] исследовано влияние добавки нафталина (2 мас.%), хинолина (0.5 мас.%) и H_2S (0.35 мас.%) на превращение дибензотиофена (ДБТ) в присутствии нанесенного NiMoW-суль-

фидного катализатора, полученного методом гидротермального синтеза. Было показано, что при введении H_2S процесс превращения ДБТ протекает по пути гидрогенолиза, добавление хинолина приводит к существенному снижению степени превращения ДБТ, а нафталин оказывает незначительное влияние на конверсию ДБТ.

Цель данного исследования — оценка зависимости активности и характеристики формируемых *in situ* из маслорастворимых прекурсоров сульфидных катализаторов превращения смесей нафталин–пиридин различного состава, от количества вводимой в систему элементной серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе реагенты применяли без проведения дополнительной стадии очистки. Для формирования *in situ* NiW-сульфидных катализаторов использовали 2-этилгексаноат никеля(II) $Ni(C_7H_{15}COO)_2$ (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, Sigma-Aldrich), гексакарбинил вольфрама $W(CO)_6$ (99.99%, Sigma-Aldrich) и элементную серу (99.9% ООО Компонент-Реактив). В качестве субстратов использовали пиридин (99%, Sigma-Aldrich) и нафталин (99%, Sigma-Aldrich), а в качестве растворителя *n*-октан (99%, Sigma-Aldrich).

Процесс проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа объемом 45 мл. Для предварительных экспериментов с чистыми пиридином и нафталином в реактор помещали 2 г раствора, содержащего *n*-октан (0.015 моль) и пиридин (0.001 моль) или нафталин (0.0015 моль), далее добавляли 2-этилгексаноат никеля(II) и гексакарбинил вольфрама в количестве 7.3×10^{-5} и 1.5×10^{-4} моль соответственно, а также элементную серу в количестве 6×10^{-4} или 1.5×10^{-3} моль.

Для экспериментов со смесями пиридина и нафталина в реактор помещали 2 г раствора, содержащего *n*-октан (0.015 моль) и нафталин (0.0015 моль), добавляли пиридин в количестве от 2.5×10^{-5} до 0.002 моль (что составляло от 0.1 до 9 мас.% смеси). Далее добавляли прекурсоры никеля и вольфрама и элементную серу в количествах, указанных выше. Автоклав заполняли водородом до уровня давления 5 МПа, далее нагревали до 380°C при постоянном перемешивании и выдерживали в течение 5 ч. По окончании времени реактор охлаждали до комнатной температуры.

Анализ продуктов превращения проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (ООО НПФ Мета-хром, Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой с неподвижной жидкой фазой SPB-1 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Superlco), газ-носитель — гелий. Качественный анализ состава полученных жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Trace 1310 GC (Thermo Scientific, Германия), снабженном моноквадрупольным масс-спектрометром ISQ 7000 (энергия ионизации 70 эВ) и капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий.

Для проведения физико-химического анализа сформированные *in situ* NiW-катализаторы после проведения реакции отделяли от продуктов центрифугированием, промывали *n*-октаном, затем ацетоном, сушили в токе аргона и далее хранили в атмосфере инертного газа.

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония) с CuK_α -излучением, со скоростью вращения 1°/мин и шагом 0.04° в диапазоне 5°–100° 2 θ . Качественный анализ фазового состава образцов был проведен с использованием базы данных порошковых дифрактограмм PDF-2 ICDD.

Структуру и морфологию катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Tecnai Osiris TM (Tecnai Osiris FEI, США) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Полученные снимки были обработаны с использованием программного комплекса GATAN Digital Micrograph. Карты распределения элементов были получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF).

На основании статистического анализа, проведенного после обработки микрофотографий, определяли среднюю длину сульфидных частиц ($\bar{L}$) и среднее число слоев ($\bar{N}$) в сульфидном пакете:

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

где l_i — длина i -го кристаллита, n — число кристаллитов;

$$\bar{N} = \frac{\sum N_i n_i}{n}, \quad (2)$$

где n — число кристаллитов с N_i слоев.

Считая, что сформированные частицы имеют гексагональную форму, рассчитывали геометрические характеристики сульфидных частиц по методу, предложенному в [30]: число атомов W вдоль одной стороны кристаллита WS_2 (n_i),

$$n_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}, \quad (3)$$

число атомов W, расположенных на ребрах кристаллита WS_2 (W_e),

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

число атомов W, расположенных на углах кристаллита WS_2 (W_c),

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

общее число атомов W в средней частице WS_2 (W_T),

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

дисперсность частиц (D)

$$D = \frac{W_c + W_e}{W_T}. \quad (7)$$

Фазовый состав поверхности полученных катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра PREVAC EA15 (Prevac, Польша) с источником излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Спектр C1s ($BE = 284.8$ эВ) был использован для калибровки.

Абсолютное содержание фаз WS_2 (C_{WS_2}) и Ni–W–S (C_{NiWS}) на поверхности катализаторов, а также степень промотирования атомами Ni кристаллитов WS_2 $p(Ni/W)$ рассчитывали по формулам, приведенным в [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нафталин и пиридин — классические субстраты, используемые для тестирования катализаторов гидродеароматизации и гидродеазоти-

рования. В том числе нашей исследовательской группой именно на примере превращения нафталина и его замещенных исследовали закономерности формирования и свойства сульфидных катализаторов, получаемых *in situ* из карбонила вольфрама и этилгексаноата никеля [31, 32]. Процессы гидродеазотирования на таких каталитических системах ранее, как отмечали выше, не исследовались. Гидродеазотирование пиридина, согласно литературным данным [33, 34], протекает согласно следующим стадиям: насыщение гетероциклического кольца с образованием пиперидина, за которым следует раскрытие пиперидинового кольца с образованием пентиламина, далее пентена-1 и затем гидрирование с образованием пентана. Азот удаляется в виде аммиака.

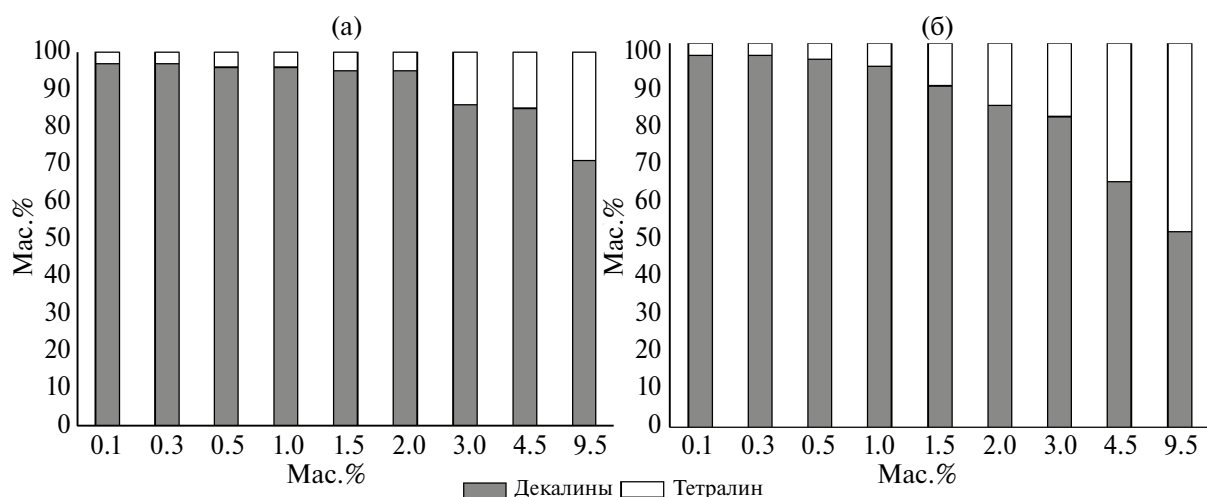
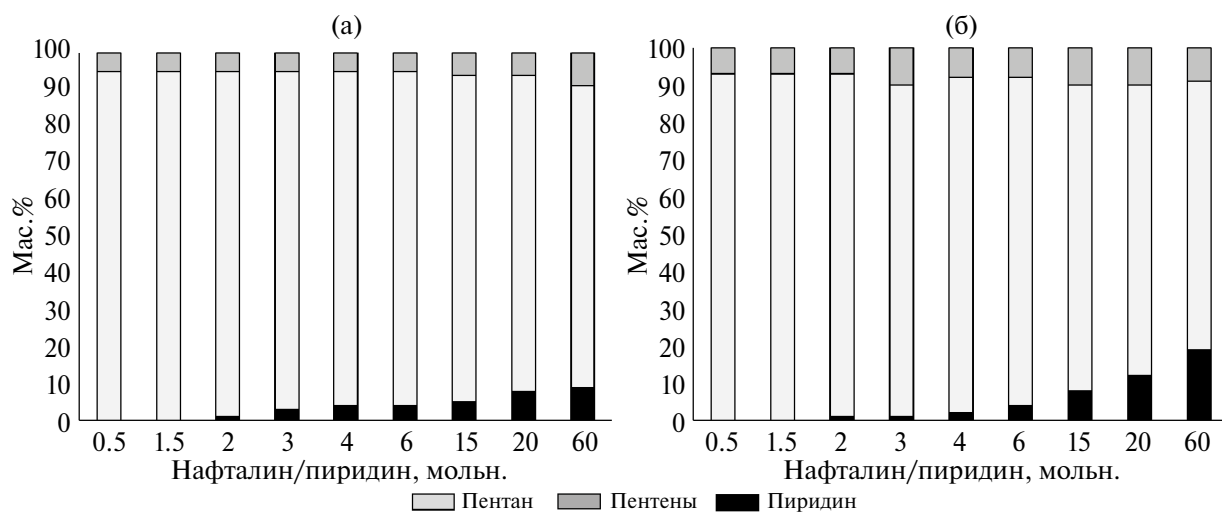
Предварительные эксперименты по превращению пиридина и нафталина (табл. 1) показали, что независимо от количества вводимой в реакционную систему серы наблюдается исчерпывающее деазотирование пиридина, в продуктах превращения обнаруживаются только пентан и пентены с селективностью образования 92 и 8% соответственно. Нафталин практически полностью гидрируется до декалинов (*цис*- и *транс*-).

Гидрогенизационные процессы переработки как традиционного углеводородного сырья, так и альтернативных источников углеводородов предполагают протекание сразу нескольких процессов, потому исследование превращения смесей различных тестовых субстратов обосновано. Увеличении количества вводимого пиридина в реакционную смесь от 0.1 до 1 мас.% практически не влияет на долю декалинов в продуктах (рис. 1а, б) независимо от количества вводимой элементной серы, доля декалинов составляет 94–97 мас.%. Более существенное снижение содержания продуктов полного гидрирования нафталина до 86 (рис. 1а) и 84 мас.% (рис. 1б) наблюдали при введении 3 и 2 мас.% пиридина соответственно. Наибольшее снижение гидрирующей активности (51 мас.% декалинов) наблюдали при максимально введенном количестве пиридина (9 мас.%) в систему (рис. 1б).

Степень превращения пиридина также зависит от состава реакционной смеси (рис. 2а, б). При мольном отношении нафталин/пиридин не превышающем 2, пиридин практически полностью превращается в пентан, доля пентенов

Таблица 1. Состав продуктов превращения пиридина и нафталина (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W)

Субстрат	Субстрат / W, мольн.	S/W, мольн.	Состав продуктов превращения, %			
			пентан	пентены	тетралин	декалины
Пиридин	10/1	4/1	92	8	—	
		10/1	93	7		
Нафталин	10/1	4/1	—		3	97
		10/1			1	99

**Рис. 1.** Зависимость состава продуктов гидрирования нафталина от содержания пиридина в реакционной смеси при соотношении S/W: (а) 4/1 мольн. и (б) 10/1 мольн. (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W).**Рис. 2.** Зависимость состава продуктов превращения пиридина от мольного отношения нафталин/пиридин в реакционной смеси при соотношении S/W: (а) 4/1 мольн.; (б) 10/1 мольн. (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W).

в продуктах не превышает 7% (рис. 2б). Увеличение содержания нафталина (отношения нафталин/пиридин от 15 до 60 мольн.) приводит к существенному росту доли непревращенного пиридина — до 12 и 19% при мольном соотношении S/W 4/1 и 10/1 соответственно. Как и в случае чистого пиридина (табл. 1), пиперидин и пентиламин в продуктах не обнаруживали.

Полученные закономерности превращения смесей пиридин–нафталин согласуются с литературными данными о том, что предпочтительная адсорбция азотсодержащих соединений на активных каталитических центрах может ингибировать протекание прочих процессов, в том числе гидрирование ароматических соединений [35]. В работе [36] отмечено, что высокое молярное соотношение H_2S /пиридин способствует образованию пентана и пентенов, положительное влияние H_2S на скорость разрыва связи C–N гораздо более выражено, чем уменьшение скорости гидрирования за счет конкурентной хемосорбции между H_2S и H_2 на поверхности катализатора. В нашем же случае увеличение количества серы в реакционной системе, а следовательно, количества образующегося H_2S , не привело к росту содержания продуктов деазотирования, напротив, степень превращения пиридина снизилась (рис. 2б).

Для оценки влияния количества вводимой в реакционную среду серы на структурные и текстурные характеристики формируемых *in situ* сульфидных катализаторов после проведения эксперимента были выделены два образца, обозначенные как NiW_4 и NiW_10, полученные при соотношении S/W равном 4 и 10, соответственно, и прочих стандартных условиях проведения экспериментов (380°C , 5.0 МПа H_2 ,

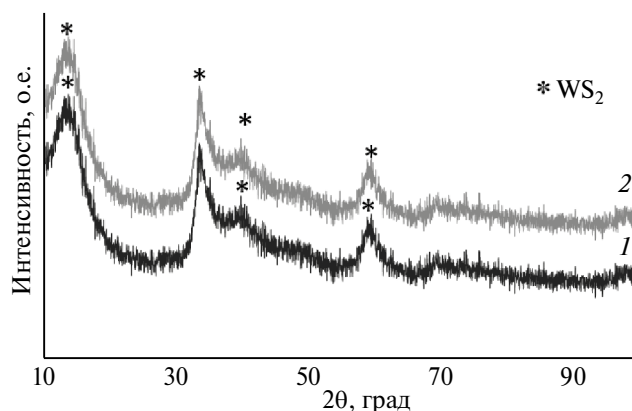


Рис. 3. Дифрактограммы образцов катализаторов, сформированных *in situ* (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, нафталин/пиридин = 3/1 мольн.): 1 — NiW_4; 2 — NiW_10.

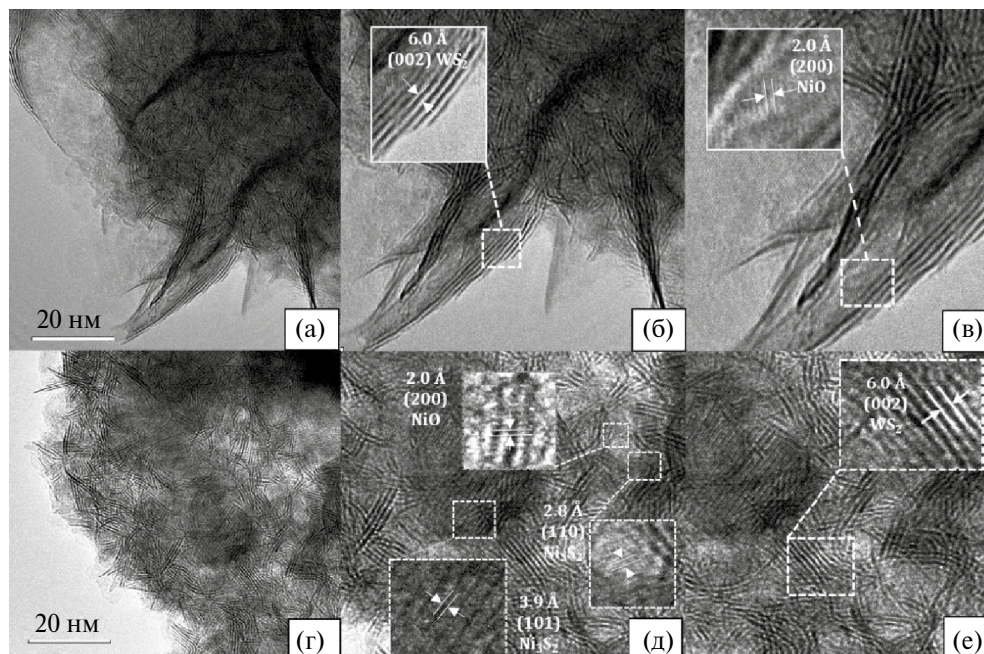


Рис. 4. Микрофотографии образцов катализаторов, сформированных *in situ* (380°C , 5.0 МПа H_2 , 5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, нафталин/пиридин = 3/1 мольн.): а, б, в — NiW_4; г, д, е — NiW_10.

5 ч, 7.3×10^{-5} моль Ni, 1.5×10^{-4} моль W, отношение нафталин/пиридин = 3/1 мольн.)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что атомы Ni, W и S по поверхности образцов сформированных катализаторов NiW_4 и NiW_10 распределены равномерно (элементные карты приведены в дополнительных материалах).

По данным РФА, образцы сульфидных катализаторов NiW_4 и NiW_10 слабо кристаллизованы, о чем свидетельствует уширение рефлексов на дифрактограммах образцов (рис. 3а, б). Дифракционные спектры исследованных образцов подобны, наблюдается рефлекс при $2\theta \approx 14.4^\circ$, соответствующий фазе WS_2 (согласно PDF № 2-131), базальная плоскость (002) [37]. Увеличение количества сульфидирующего агента не привело к изменению интенсивности рефлексов. Отсутствие на дифрактограммах рефлексов, соответствующих фазам Ni, Ni_xS_y , NiO, позволяет предположить, что атомы промотора хорошо диспергированы в фазе WS_2 [38].

По данным метода ПЭМ, катализаторы характеризуются типичной для сульфидов слоистой структурой (рис. 4а–г). Межплоскостное расстояние 6.0 ± 0.1 Å указывает на базальную плоскость (002) фазы WS_2 [39]. На микрофотографиях, полученных при высоком разрешении видны структуры с межплоскостным расстоянием 2.0 ± 0.1 Å (рис. 4в, д), что соответствует плоскости решетки (200) NiO [40], а также с расстояниями 2.8 ± 0.1 Å и 3.9 ± 0.1 Å (рис. 4д), соответствующим плоскостям (110) и (101) Ni_3S_2 [41].

Характеристики сульфидных частиц катализаторов NiW_4 и NiW_10 (табл. 2) определены на основании результатов статистической обработки ПЭМ снимков.

Установлено, что при большем содержании серы в реакционной системе образуются более дисперсные сульфидные частицы (образец NiW_10, табл. 2). Высокодисперсные сульфидные частицы содержат больше краевых и угловых активных центров [42], что ведет к росту активности в гидрогенизационных процессах. Однако в нашем случае это практически не влияет на активность в гидрировании нафталина и деазотировании пиридина, состав продуктов (рис. 1, рис. 2) на катализаторах NiW_4 и NiW_10

Таблица 2. Основные характеристики и фазовый состав сульфидных частиц катализаторов NiW_4 и NiW_10

Характеристика	NiW_4	NiW_10
По данным ПЭМ		
$\bar{L}$, нм	7.1	5.5
$\bar{N}$	3.4	3.9
n_i	11.5	9.1
W_c	193.8	166.1
W_c	20.4	23.4
W_T	1235.0	866.3
D	0.1	0.2
По данным РФЭС		
C_{NiWS}	1.3	1.4
C_{WS_2}	4.9	3.6
p(Ni/W)	0.26	0.39

отличается несущественно, соответственно, 96 и 94 мас.% тетралинов (гидрирование нафталина), 97 и 99 мас.% продуктов деазотирования пиридина. Можно предположить, что не только дисперсность сульфидных частиц определяет активность формируемых катализаторов. Как хорошо видно по микрофотографиям ПЭМ (рис. 4а, г) для катализатора NiW_4 характерно более широкое распределение частиц по длине (рис. 2 в разделе “Дополнительные материалы”) и они имеют изогнутую форму. Авторы [43], исследуя ненанесенные MoS_2 катализаторы гидрообессеривания, установили, что изогнутые частицы MoS_2 , несмотря на меньшую концентрацию краевых активных центров, оказываются более активными. Вероятно, активные центры образуются в местах изгибов. В работе [44] описан схожий эффект, установлено, что ненанесенные MoS_2 катализаторы с изогнутыми частицами активны в отношении гирирования 1-метилнафталина.

По данным метода РФЭС, исследованные катализаторы имеют близкий элементный состав поверхности (табл. 3). Спектры уровней Ni2p, W4f, S2p, зарегистрированные для образцов катализаторов NiW_4 и NiW_10, подобны. На рис. 5 представлена деконволюция спектров Ni2p, W4f, S2p образца NiW_10.

Таблица 3. Элементный состав поверхности катализаторов

Катализатор	Атомные концентрации, ат.%			Атомное соотношение	
	W	Ni	S	Ni/W	S/(Ni + W)
NiW_4	7.7	2.0	26.4	0.26	2.7
NiW_10	6.3	2.5	22.1	0.39	2.5

Деконволюция W_{4f} уровня (рис. 5а) позволила установить присутствие трех форм вольфрама: сульфидной WS_2 , окисульфидной WO_xS_y и оксидной WO , о чем свидетельствует наличие соответствующих сигналов на спектрах (рис. 5) [37, 45]. Никель находится в трех состояниях: сульфидном Ni_xS_y , оксидном NiO и в составе смешанной никель-вольфрам сульфидной фазы $Ni-W-S$ [21, 45] (рис. 4б). Сера в составе катализатора преимущественно присутствует в сульфидной форме S^{2-} , а также сульфатной SO_4^{2-} и S_2^{2-} [21, 46] (рис. 5в).

Данные о концентрации обнаруженных на поверхности катализаторов фаз, рассчитанных по спектрам после их деконволюции, представ-

лены в табл. 4. Существенного различия фазового состава поверхности образцов катализаторов не установлено.

Активной фазой сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов является смешанная никель-вольфрам сульфидная фаза $Ni-W-S$, которая формируется при замещении атомами никеля краевых атомов вольфрама в кристаллите WS_2 [45, 47], высокое содержание которой обеспечивает гидрирующую активность катализатора. На основании данных по элементному составу поверхности катализаторов (табл. 3) и содержанию фаз, рассчитанному по спектрам РФЭС (табл. 4), определены абсолютное содержание NiS_2 и $Ni-W-S$ фаз, а также степень про-

Таблица 4. Содержание фаз, определенное по спектрам РФЭС катализаторов

Элемент		NiWS_4		NiWS_10		Состояние
		<i>E</i> , эВ	доля, %	<i>E</i> , эВ	доля, %	
W_{4f}	$4f_{7/2}$	32.5	64.4	32.5	58.0	WS_2
	$4f_{5/2}$	34.7		34.6		
	$4f_{7/2}$	33.1	21.2	33.1	22.8	WO_xS_y
	$4f_{5/2}$	35.2		35.2		
	$4f_{7/2}$	36.2	14.4	36.1	19.2	WO_3
	$4f_{5/2}$	38.2		38.2		
Ni_{2p}	$2p_{3/2}$	852.6	13.9	852.6	12.6	Ni_xS_y
	$2p_{1/2}$	869.9		870.0		
	$2p_{3/2}$	853.6	66.4	853.7	55.5	$Ni-W-S$
	$2p_{1/2}$	871.0		871.0		
	$2p_{3/2}$	856.5	19.7	856.5	31.9	NiO
	$2p_{1/2}$	873.9		874.1		
S_{2p}	$2p_{3/2}$	162.0	84.1	162.0	76.1	S^{2-}
	$2p_{1/2}$	163.0		163.1		
	$2p_{3/2}$	163.2	13.1	163.4	18.4	S_2^{2-}
	$2p_{1/2}$	164.3		164.4		
	$2p_{3/2}$	168.8	2.8	168.8	5.4	SO_4^{2-}
	$2p_{1/2}$	169.9		169.9		

мотирования атомами никеля кристаллитов WS_2 (табл. 2). Установлено, что при формировании сульфидного катализатора при большем содержании серы формируются более частицы WS_2 с большей степенью промотирования (образец NiW_10).

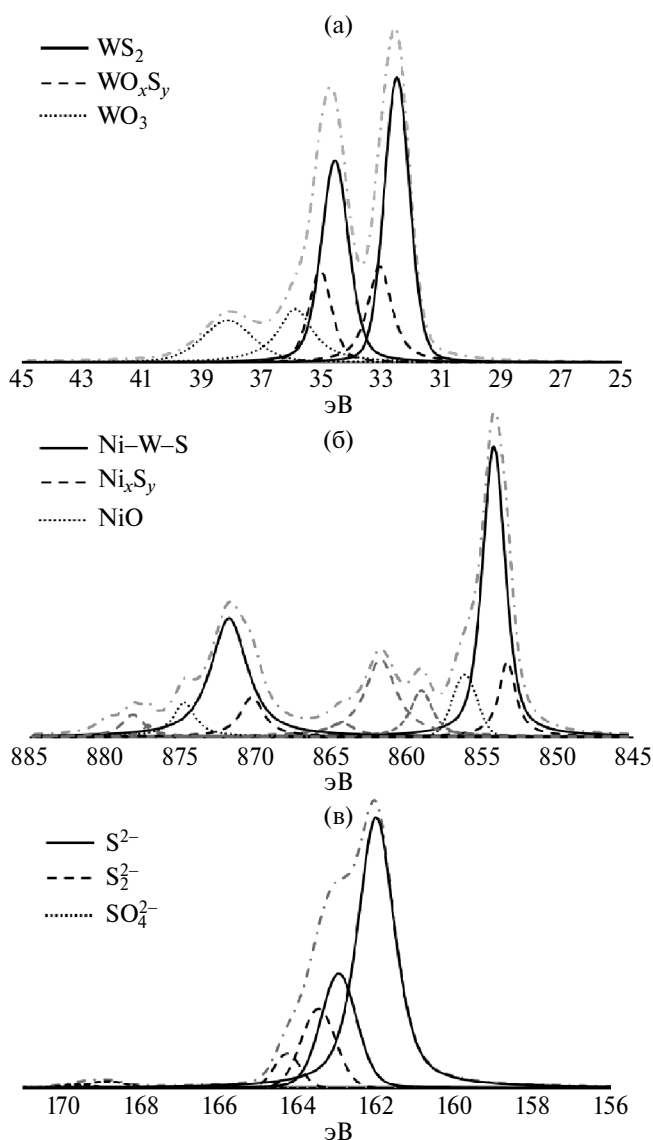


Рис. 5. Деконволюция спектров: (а) W_{4f} (б) Ni_{2p} и (в) S_{2p} уровней NiW_10 катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые в присутствии сформированных *in situ* сульфидных никель-вольфрамовых катализаторов проведен процесс совместного превращения нафталина и пиридина.

Показано, что состав продуктов гидрирования нафталина и гидродеазотирования пиридина зависит от состава реакционной смеси и количества серы, используемой для получения никель-вольфрамового катализатора. Предположено, что процесс конкурирующей адсорбции на активных центрах оказывает большее влияние на распределение продуктов превращения исследованных субстратов, чем структурные и текстурные особенности катализаторов, формируемых при различном содержании серы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор Максимов А.Л. является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song C., Saini A.K., Schobert H.H. Retrogressive reactions in catalytic coal liquefaction using dispersed MoS_2 // Coal Science and Technology. 1995. V. 24. P. 1215–1218. [https://doi.org/10.1016/S0167-9449\(06\)80020-0](https://doi.org/10.1016/S0167-9449(06)80020-0)
2. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking

- with dispersed catalyst // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 274–294.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
3. *Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K.* Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 322. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.008>
 4. *Chianelli R.R., Berhault G., Torres B.* Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application // *Catalysis Today*. 2009. V. 147. I. 3–4. P. 275–286.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.041>
 5. *Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W.* A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *J. of Ind. and Eng. Chemistry*. 2016. V. 43. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.057>
 6. *Prajapati R., Kohli K., Maity S.K.* Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // *Fuel*. 2021. V. 288. ID. 119686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
 7. *Vogelgsang F., Ji Y., Shi H., Lercher J.A.* On the multifaceted roles of NiS_x in hydrodearomatization reactions catalyzed by unsupported Ni-promoted MoS₂ // *J. of Catalysis*. 2020. V. 391. P. 212–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.026>
 8. *Olivas A., Galvan D.H., Alonso G., Fuentes S.* Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 352. I. 1–2. P. 10–16.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.022>
 9. *Yi Y., Zhang B., Jin X., Wang L., Williams C.T., Xiong G., Su D., Liang C.* Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 351. P. 120–127.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.09.024>
 10. *Li P., Chen Y., Zhang C., Huang B., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C.* Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co-Mo sulfide catalysts: Effect of MoS₂ morphology // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 533. P. 99–108.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.009>
 11. *Yue L., Li G., Zhang F., Chen L., Li X., Huang X.* Size-dependent activity of unsupported Co–Mo sulfide catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 512. P. 85–92.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.016>
 12. *Yoosuk B., Tumnantong D., Prasassarakich P.* Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2012. V. 91. I. 1. P. 246–252.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.001>
 13. *Wang C., Wu Z., Tang C., Li L., Wang D.* The effect of nickel content on the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts // *Catalysis Communications*. 2013. V. 32. P. 76–80.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.031>
 14. *Yoosuk B., Sanggam P., Wiengket S., Prasassarakich P.* Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni–Mo and Co–Mo sulfide catalysts // *Renewable Energy*. 2019. V. 139. P. 1391–1399.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.030>
 15. *Burimsitthigul T., Yoosuk B., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P.* Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni–Mo sulfide catalysts // *Renewable Energy*. 2021. V. 163. P. 1648–1659.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.044>
 16. *Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н.* Гидродеchlorирование 1,4-дихлорбензола на нанесенных сульфидных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2022. Т. 7. № 2. С. 58–67.
<https://doi.org/10.56304/S2414215822020034>
 [Dzhabarov E.G., Petrukhina N.N. Hydrodechlorination of 1,4-dichlorobenzene over unsupported sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 62. P. 1334–1342.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122110032>
 17. *Dzhabarov E.G., Petrukhina N.N., Zakharyan E.M.* Hydrodechlorination of a two-component mixture of chloroaromatic compounds in the presence of an unsupported sulfide catalyst // *Mendeleev Communications*. 2023. V. 33. I. 6. P. 839–840.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.033>
 18. *Вутолкина А.В., Махмудов 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 H₂O/CO // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 12–18.
<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 H₂O/CO // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 528–534.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118070095>
 19. *Вутолкина А.В., Махмудов 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., Kopitsin 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>]
20. Вутолкина А.В., Глотов А.П., Максимов А.Л., Каракханов Э.А. Гидропревращение 2-метилнафталина и дибенотиофена на сульфидных катализаторах под давлением монооксида углерода в присутствии воды // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 2. С. 280–288. EDN: OUMDLK [Vutolkina A.V., Glotov A.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of 2-methylnaphtalene and dibenzothiophene over sulfide catalysts in the presence of water under CO pressure // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. V. 69. P. 280–288. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2757-z>]
 21. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. V. 92. № 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
 22. Maximov A.L., Sizova I.A., Khadzhiev S.N. Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining // *Pure and Applied Chemistry*. 2017. V. 89. № 8. P. 1145–1155. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1202>
 23. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. I. 1. P. 14–36. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
 24. Han D.Y., Li G.X., Cao Z.B., Zhai X.Y., Yuan M.M. A study on the denitrogenation of Fushun shale oil // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 622–628. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.509085>
 25. Badari C.A., Lónyi F., Dóbe S., Hancsó J., Vályon J. Catalytic hydrodenitrogenation of propionitrile over supported nickel phosphide catalysts as a model reaction for the transformation of pyrolysis oil obtained from animal by-products // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2015. V. 115. P. 217–230. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0842-3>
 26. Leng L., Zhang W., Peng H., Li H., Jiang S., Huang H. Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 401. ID126030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126030>
 27. Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Klimov O.V., Noskov A.S. Unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst: influence of the atomic ratio of active metals on the HDS and HDN activity // *Catalysts*. 2022. V. 12. ID1671. <https://doi.org/10.3390/catal12121671>
 28. Perot G. The reactions involved in hydrodenitrogenation // *Catalysis Today*. 1991. V. 10. I. 4. P. 447–472. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80033-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80033-6)
 29. Changlong Yin, Haonan Zhang, Tongtong Wu, Zhuyan Wu, Kunpeng Li, Yan Kong, Chengwu Dong, Chenguang Li. Effect of naphthalene quinoline and H₂S on DBT hydrodesulfurization over unsupported NiMoW catalyst // *Korean J. of Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1983–1990. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0409-5>
 30. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis*. 1984. V. 13. I. 1. V. 127–159. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83333-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3)
 31. Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 52–58. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060179>
 - [Sizova I.A., Kulikov A.B., Onishchenko M.I., Serdyukov S.I., Maksimov A.L. Synthesis of nickel-tungsten sulfide hydrodearomatization catalysts by the decomposition of oil-soluble precursors // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 44–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080174>]
 32. Kuchinskaya T.S., Knyazeva M.I., Maximov A.L. Specific features of the *in situ* formation of an unsupported NiWS nanosize catalyst from oil-soluble precursors // *Catalysis Letters*. 2023. V. 153. P. 198–203. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03966-9>
 33. Schwartz V., Oyama S.T. Reaction network of pyridine hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 163. I. 1–2. P. 269–282. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00391-5)
 34. Prins R., Jian M., Flechsenhar M. Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation // *Polyhedron*. 1997. V. 16. I. 18. P. 3235–3246. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00111-3)
 35. Furimsky E., Massoth F.E. Hydrodenitrogenation of petroleum // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2005. V. 47. I. 3. P. 297–489. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>
 36. Raghuvver C.S., Thybaut J.W., De Bruycker R., Metaxas K., Bera T., Marin G.B. Pyridine hydrodenitrogenation over industrial NiMo/γ-Al₂O₃ 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>

37. Le Z., Afanasiev P., Li D., Long X., Vrinat M. Solution synthesis of the unsupported Ni–W sulfide hydro-treating catalysts // *Catalysis Today*. 2008. V. 130. I. 1. P. 24–31.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.002>
38. Jin X., Ma C., Yi Y., Zhang Q., Qiu J., Liang C. Controlled preparation of unsupported binary and ternary sulfides with high surface area from tetra-alkylammonium thiosalts // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. V. 71. I. 4. P. 642–646.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.057>
39. An G., Liu C., Xiong C., Lu C. A study on the morphology of unsupported Ni–Mo–W sulfide hydro-treating catalysts through high-resolution transmission electron microscopy // *Petrol. Science and Technology*. 2012. V. 30 (15). P. 1599–1608.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.509065>
40. Ding X., Liu D., Zhao P., Chen X., Wang H., Oropeza F.E., Gorni G., Barawi M., García-Tecedor M., de la Peña O'Shea V.A., Hofmann J.P., Li J., Kim J., Cho S., Wu R., Zhang K.H.L. Dynamic restructuring of nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution reaction // *Nature Communications*. 2024. V. 15. ID5336.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-49015-4>
41. Xia Q., Si L., Liu K., Zhou A., Su C., Shinde N.M., Fan G., Dou J. In situ preparation of three-dimensional porous nickel sulfide as a battery-type supercapacitor // *Molecules*. 2023. V. 28. ID4307.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114307>
42. Vradman L., Landau M.V. Structure-function relations in supported Ni–W sulfide hydrogenation catalysts // *Catalysis Letters*. 2001. V. 77. P. 47–54.
<https://doi.org/10.1023/A:1012743213339>
43. Nogueira A., Znaiguia R., Uzio D., Afanasiev P., Berhault G. Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 429–430. P. 92–105.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.013>
44. Iwata Y., Araki Y., Honna K., Miki Y., Sato K., Shimada H. Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils // *Catalysis Today*. 2001. V. 65. I. 2–4. P. 335–341.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00554-X)
45. Tayeb K.B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F. Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 126. P. 55–63.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.025>
46. Serdyukov S.I., Kniazeva M.I., Sizova I.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Maximov A.L. A new precursor for synthesis of nickel-tungsten sulfide aromatic hydrogenation catalyst // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 502. ID11135747.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111357>
47. Shimada H., Matsubayashi N., Sato T., Yoshimura Y., Imamura M., Kameoka T., Yanase H., Nishijima A. Deterioration of the “Ni–W–S” phase of hydro-processing catalysts during reaction // *Japanese J. of Applied Physics*. 1993. V. 32 (2). P. 463–465.
<https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.463>