

УДК 66.092.094.25.097

ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

Акимов Аким Семенович,

аспирант, инженер-исследователь лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: zerobox70@mail.ru

Морозов Максим Александрович,

аспирант, инженер-исследователь лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: fr0stm4n@yandex.ru

Федуцак Таисия Александровна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Уймин Михаил Александрович,

канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией прикладного магнетизма Института физики металлов Уро РАН, Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18. E-mail: uimin@imp.uran.ru

Петренко Татьяна Васильевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: unicon@ipc.tsc.ru

Восмериков Александр Владимирович,

д-р хим. наук, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Журавков Сергей Петрович,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории № 12 Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: zhursp@yandex.ru

Щеголева Нина Никифоровна,

науч. сотр. лаборатории ферромагнитных сплавов Института физики металлов Уро РАН, Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18. E-mail: Schegoleva@imp.uran.ru

Важнейшая проблема современной нефтепереработки связана с повышением эффективности гидрогенизационных процессов для получения высококачественных топливных дистиллятов. На сегодня катализаторы гидропереработки продолжают занимать лидирующее место среди прочих каталитических систем. В ходе эксплуатации традиционных нанесенных катализаторов тяжелые компоненты нефтяных дисперсных систем с высокой молекулярной массой осаждаются на поверхности гранул носителя, блокируя рабочую поверхность пор. Использование мезопористых носителей со сравнительно высоким размером пор далеко не всегда оказывается эффективным, поэтому ежегодное возрастание удельного веса публикаций, касающихся массивных (без носителя) сульфидных катализаторов гидрогенолиза, отражает изменения в ориентации исследований. Актуальность выполненной работы состоит в острой необходимости разработки новых методов и подходов к синтезу оригинальных отечественных массивных сульфидных каталитических систем, обладающих высокой степенью активности и эффективности в процессах гидроочистки нефтяных топливных фракций, приготовление которых основано на использовании энергосберегающих и высокоэкологических подходов.

Цель работы: синтезировать твердофазным способом в одну стадию двухкомпонентные массивные сульфидные катализаторы, исследовать их активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена, определить состав продуктов и наиболее вероятный механизм протекания реакции.

Методы исследования: метод просвечивающей электронной микроскопии, УФ-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, метод хромато-масс-спектрометрии.

Результаты. Впервые в одну стадию получены высокоактивные двухкомпонентные катализаторы путем непосредственного механохимического сочетания крупнодисперсных порошков кобальта (никеля) с дисульфидом молибдена как прекурсоров промотора и активного компонента. Выполнены систематические исследования по определению влияния соотношения исходных реагентов, времени их механообработки на активность гидродесульфирования дибензотиофена. Выявлены оптимальные условия приготовления Ni- и Co-содержащих систем, которые обеспечивают ультранизкий уровень серы в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (1–3 ppm). Определен состав продуктов реакции; показано, что реакции гидрогенолиза дибензотиофена протекают параллельно по крекирующему и гидрирующему маршрутам.

Ключевые слова:

Массивные сульфидные катализаторы, крупнодисперсные порошки, механоактивация, модельная реакция гидрогенолиза.

Катализаторы гидрогенизационных процессов широко используются в процессах получения высококачественных топливных дистиллятов и занимают лидирующее место среди прочих каталитических систем. В литературных источниках все чаще обращается внимание на то, что в процессе эксплуатации нанесенных катализаторов компоненты тяжелых нефтяных остатков с высокой молекулярной массой осаждаются на поверхности их гранул, блокируя рабочую поверхность пор.

Разработке высокодисперсных массивных сульфидных каталитических систем (без носителя), в особенности используемых для гидропереработки тяжелых нефтяных фракций (выкипающих свыше 360 °C), посвящено значительное количество исследований. Например, для высокодисперсных полиметаллических (Ni-Mo, Co-Mo или Ni-Mo-W) катализаторов серии Nebula, полученных методом соосаждения показана высокая эффективность во всех гидропроцессах (гидрогенизация, гидродесульфуризация, гидроденитрогенизация, гидродеметаллизация, гидродеароматизация, гидроизомеризация, гидродепарафинизация, гидрокрекинг) [1]. Причина высокой каталитической активности и селективности массивных Ni-Mo-W сульфидных катализаторов связана, как было установлено, со структурными особенностями строения их предшественников, которые являются слоистыми гидротальцитоподобными соединениями (или их никель-молибдатными производными), в которых молибдатные анионы располагаются в межслоевых галереях, образованных Ni(Co)-гидроксидными плоскостями [2].

Привлечение метода механоактивации к процедуре приготовления массивных каталитических систем гидроочистки имеет ряд преимуществ, так как позволяет сократить количество стадий, длительность процесса, исключить использование водных растворов реагентов и органических растворителей. Например, взаимодействие кристаллогидратов основных и кислых солей (как прекурсоров активного компонента), в условиях механохимического сочетания, приводит к протеканию твердофазных реакций с выделением воды [3, 4]. Механическое и гидродинамическое воздействие на реакционную смесь сопровождается увеличением количества точечных контактов, способствует их постоянному обновлению, а также генерированию дефектов, их размножению и миграции по всему объему реакционной смеси. Размер частиц

после механохимической активации, как правило, составляет 1,0–10 мкм; они характеризуются слоистой гидротальцитоподобной структурой [5].

Высокоактивный массивный катализатор гидропереработки нефтяных фракций, описанный в работе [6], представляет собой механоактивированную смесь микронных порошков трех–четырёх металлов, которые в течение всего процесса приготовления находятся в твердом состоянии в аппарате механического или гидродинамического действия. Затем продукт выщелачивают, окисляют, сушат и сульфидируют [6].

Следует отметить, что все описанные в литературе методы и подходы к приготовлению массивных сульфидных каталитических систем требуют перевода солей-предшественников в собственно активный компонент (сульфид) посредством реализации цепочки химических превращений: смесь солей → смесь оксидов → сульфиды [7–18].

В данном исследовании в одну стадию методом механоактивации были приготовлены двухкомпонентные массивные сульфидные катализаторы, исследована их активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена, определен состав продуктов и сделано заключение о вероятном механизме протекания реакции.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали вещества, которые фактически являются размерными прекурсорами компонентов активной каталитической фазы в MoCo (Ni)-S сульфидных катализаторах. Это – коммерческие крупнодисперсные порошки дисульфида молибдена (содержание основного вещества 99,72 %), кобальта (ПК-1у, средний размером 70 мкм) и никеля (ПНЭ-1), которые подвергали механоактивации (МА) в вертикальной вибрационной мельнице при соотношении масс порошка и шаров 1:60. Весовые соотношения промотора Co (Ni) и активного компонента составляли 1:7 и 1:10, время механообработки составляло 4 и 8 ч. Изменение дисперсности композитов до и после механоактивации оценивали с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM-30).

Активность приготовленных массивных сульфидных каталитических систем оценивали в ходе модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ), который является, согласно литературным данным, наиболее удачной химической мо-

делью, отражающей поведение наиболее устойчивых сернистых структур, присутствующих в дизельной фракции. Собственную активность катализаторов оценивали по уровню остаточной серы (анализатор серы OXFORD Instruments Lab – X 3500 SCL) в конечных гидрогенизатах, принимая во внимание значения констант скорости превращения ДБТ.

Эксперименты по тестированию катализаторов выполнены в автоклаве типа «AUTOCLAVE ENGINEERS» с объёмом реактора 100 мл, при давлении 3,4 МПа, температуре 340 °С ($S_{исх.} = 500 \text{ ppm}$). Состав продуктов в гидродесульфуризатах идентифицировали по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа «ГХ/МС» метода с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific», Германия. Константы скорости гидрогенолиза ДБТ определяли исходя из предположения о псевдопервом порядке превращения ДБТ: $C_{ДБТ} = C_{ДБТ}^0 \cdot e^{-kt}$. Из тангенса угла наклона зависимости $\ln(C_{ДБТ}^0/C_{ДБТ})$ от t получали соответствующие значения констант скорости. Пробы из реактора отбирали через 0,5; 1; 2; 3; 4; 6 и 7 ч.

Обсуждение результатов

В предыдущих работах, при исследовании активности 4-х и 3-х-компонентных каталитических систем нами был обнаружен дефицит намагниченности для конечных продуктов МА, по сравнению с исходной смесью реагентов [19–22]. Причем для Co-систем он составил 30 %, а для Ni-содержащих композитов – 60 %. Возникающий дефицит намагниченности по нашему мнению обусловлен топочимической реакцией пересульфидирования, которая реализуется в условиях твердофазного сочетания реагентов, когда часть ферромагнитного металла переходит в немагнитное сульфидное соединение, уменьшая общую намагниченность смеси. Это, в свою очередь, неизбежно сопровождается образованием вакансий в серной подрешетке молибдена.

Аналогичные тенденции наблюдались и в данной работе, в процессе приготовления двухкомпонентных систем (рис. 1). На рис. 1, 2 отражено влияние механообработки на диспергирование смеси крупных порошков дисульфида молибдена и кобальта (никеля).

На ПЭМ-снимках видно, что в ходе МА длинные мягкие слоистые кристаллы MoS_2 (рис. 2) образуют нанокристаллитные изогнутые пачки MoS_2 , межплоскостные расстояния в них остаются неизменными и составляют 0,61 нм (рис. 3, 4). Мы не смогли увидеть на снимках частиц кобальта, возможно, из-за малой их объемной доли и предположительно высокой дисперсности. Однако, судя по виду кривых намагничивания в больших полях (данные не приводятся), а именно отсутствия заметного наклона в полях больше 15 кЭ, частицы кобальта должны быть не меньше 5–10 нм.

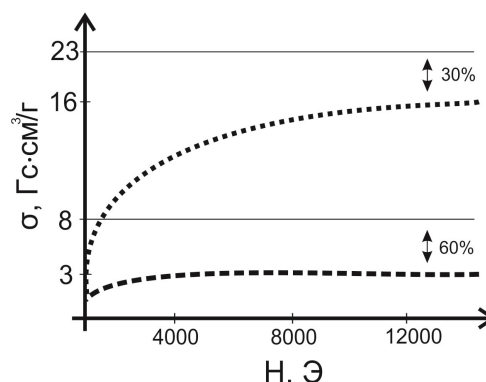


Рис. 1. Изменение намагниченности в ходе механоактивации смесей реагентов Co-MoS_2 (кривая 1; соотношение 1:7) и Ni-MoS_2 (кривая 2; соотношение 1:7). Прямые линии на графике соответствуют расчетному уровню намагниченности насыщения для исходных смесей с кобальтом

Fig. 1. Change of magnetization during mechanic activation of agent mix Co-MoS_2 (curve 1; ratio 1:7) and Ni-MoS_2 (curve 2; ratio 1:7). Straight lines correspond to the designed saturation magnetization level for base mix with cobalt

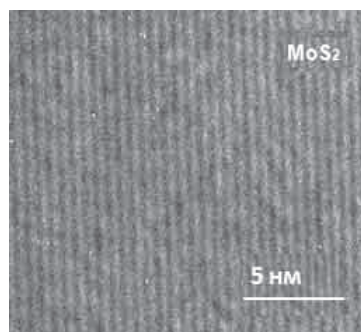


Рис. 2. ПЭМ-снимок исходного MoS_2

Fig. 2. TEM-image of a base MoS_2

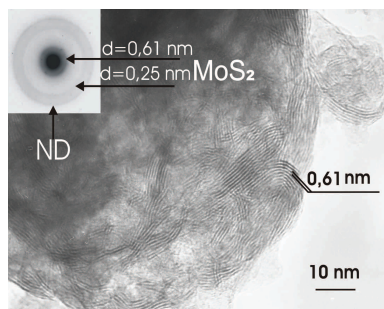


Рис. 3. ПЭМ-снимок каталитической системы состава $\text{Co:MoS}_2=1:7$ после 6 ч МА

Fig. 3. TEM-image of $\text{Co:MoS}_2=1:7$ catalytic system in six hours after mechanical activation

В литературных источниках [1–10] описаны различные варианты превращения ДБТ в условиях реакции гидрогенолиза. Общим в них является рассмотрение возможности прямого разрыва связи C–S, что сопровождается образованием бифенила (БФ) и отражает крекирующий маршрут реакции (рис. 5, направление 1). Реперным при-

наком гидрирующего маршрута является (рис. 5, направление 2) присутствие в гидродесульфуризаторах циклогексилбензола (ЦГБ) и тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ).

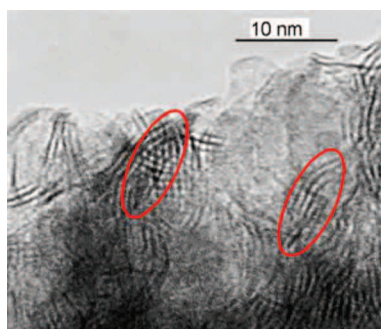


Рис. 4. ПЭМ-снимок каталитической системы состава $\text{Co}:\text{MoS}_2=1:7$ после 8 ч МА

Fig. 4. TEM-image of $\text{Co}:\text{MoS}_2=1:7$ catalytic system in eight hours after mechanical activation

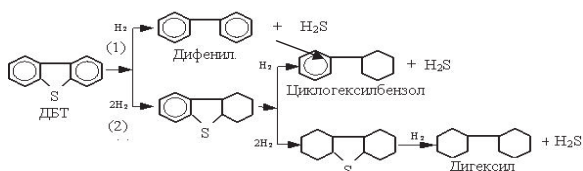


Рис. 5. Схема реакции гидродесульфирования дибензотиофена

Fig. 5. Scheme of dibenzothiophene hydrodesulfurization

В соответствии с результатами, приведенными в табл. 1, наибольшую активность в ряду исследованных $\text{Co}+\text{MoS}_2$ каталитических систем проявляют композиты состава 1:7 и 1:10 (АК-25 и АК-47), полученные при времени МА=8 часов, для которых содержание $S_{\text{от}}$ составляет 25 и 26 ppm соответственно. Значения констант скорости для указанных образцов близки, и составляют 0,68 и 0,60 ч^{-1} . Нужно отметить, что весовое соотношение компонентов 1:7 соответствует атомному соотношению промотор: $\text{MoS}_2=1:2$, что, согласно литературным данным, является оптимальным для нанесенных сульфидных каталитических систем.

Вместе с тем следует отметить, что оптимальным соотношением для катализаторов, синтезируемых в условиях механообработки [2], считается соотношение 1:1,4. Сопоставление экспериментальных результатов для систем $\text{Co}+\text{MoS}_2=1:7$, приготовленных при временах механообработки 4 и 8 ч (АК-65 и АК-25, табл. 1), обнаруживает более высокое значение константы скорости гидрогенолиза ДБТ (0,88 ч^{-1}) для катализатора АК-65. Поскольку доля ЦГБ в продуктах выше, чем БФ (в конце реакции значения близки, табл. 1), правомерно предполагать более высокую гидрирующую способность катализатора АК-65 по сравнению с катализатором АК-25.

Иными словами, реакция превращения ДБТ в исследованных условиях протекает по двум маршрутам. Гидрирующий маршрут реализуется через

стадию образования ТГДБТ, который присутствует в продуктах реакции (табл. 1). Согласно литературным данным [15], для нанесенных катализаторов константа скорости превращения ТГДБТ в ЦГБ на порядок выше таковой для БФ, что, в свою очередь, и обуславливает более высокое значение суммарной константы скорости для катализатора АК-65. Несколько более высокое значение остаточной серы в гидродесульфуризаторе можно объяснить направлением реакции превращения ТГДБТ не в направлении ЦГБ, не содержащего в структуре молекулы серы, а в сторону серосодержащего продукта (схема на рис. 5) небензотиофенового ряда. Поскольку при оценке каталитической активности каталитических систем гидроочистки нефтяных фракций определяющим критерием является глубина гидрообессеривания, для Co -содержащих катализаторов оптимальным временем механохимического сочетания с MoS_2 являются 8 ч при соотношении реагентов 1:7, когда обеспечивается $S_{\text{от}}=25$ ppm.

Таблица 1. Активность катализаторов $\text{Co}+\text{MoS}_2$ модельной реакции гидродесульфирования ДБТ. Состав продуктов реакции

Table 1. Activity of $\text{Co}+\text{MoS}_2$ catalysts in the model reaction of dibenzothiophene hydrodesulfurization. Composition of the reaction products

| Каталитическая система Catalytic system | Время, ч Time, h | | k , ч^{-1} | S , ppm | Состав продуктов по данным ХМСА, отн. ед. Composition of products by the GSMS, arb. units | | |
|--|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|--|--------------------------------|---|
| | МА Mechanical activation | Отбора проб Sampling | | | БФ Biphenyl (BP) | ЦГБ Cyclohexylbenzene (CHB) | ТГДБТ Tetrahydrodibenzothiophene (THDBT) |
| АК-65 $\text{Co}+\text{MoS}_2$ 1 7 | 4 | 1 | 0,88 | 31 | 41,5 | 30,94 | 27,56 |
| | | 3 | | | 49,54 | 50,46 | Отс. |
| | | 4 | | | 44,79 | 55,21 | |
| | | 6 | | | 52,62 | 47,38 | |
| | | 7 | | | 51,58 | 48,42 | |
| АК-56 $\text{Co}+\text{MoS}_2$ 1 10 | 4 | 0,5 | 1,6 | 53 | 61,81 | 34,72 | 3,47 |
| | | 1 | | | 79,59 | 19,82 | 0,59 |
| | | 3 | | | 76,2 | 23,8 | Отс. |
| | | 6 | | | 68,07 | 31,93 | |
| 7 | 78,61 | 21,39 | | | | | |
| АК-25 $\text{Co}+\text{MoS}_2$ 1 7 | 8 | 1 | 0,68 | 25 | 74,92 | 12,70 | 12,38 |
| | | 2 | | | 76,65 | 14,97 | 8,38 |
| | | 3 | | | 80,31 | 16,50 | 3,19 |
| | | 4 | | | 78,59 | 19,87 | 1,54 |
| | | 5 | | | 77,16 | 19,67 | 3,17 |
| | | 6 | | | 77,87 | 22,13 | Отс. |
| | | 7 | | | 77,21 | 22,79 | |
| АК-47 $\text{Co}+\text{MoS}_2$ 1 10 | 8 | 0,5 | 0,60 | 26 | 82,1 | Отс. | 17,9 |
| | | 2 | | | 83,39 | 11,19 | 5,43 |
| | | 3 | | | 88,42 | 11,58 | Отс. |
| | | 4 | | | 90,81 | 9,19 | |
| | | 6 | | | 90,1 | 9,9 | |
| 7 | 86,3 | 13,7 | | | | | |

Таблица 2. Активность катализаторов Ni+MoS₂ модельной реакции гидродесульфирования ДБТ. Состав продуктов реакции**Table 2.** Activity of Ni+MoS₂ catalysts in the model reaction of dibenzothiophene hydrodesulfurization. Composition of the reaction products

| Каталитическая система Catalytic system | Время, ч Time, h | | k, ч ⁻¹ | S, ppm | Состав продуктов по данным ХМС, отн.ед. Composition of products by the GSMS, arb. units | | |
|--|---------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|--|--------------------------------|--|
| | МА Mechanical activity | Отбора проб Sampling | | | БФ Biphenyl (BP) | ЦГБ Cyclohexylbenzene (CHB) | ТГДБТ Tetrahydrodibenzotiofен (THDBT) |
| АК-57 Ni+MoS ₂ 1 7 | 4 | 1 | 0,62 | 30 | 98,61 | 1,34 | 0,05 |
| | | 2 | | | 82,69 | 16,87 | 0,43 |
| | | 4 | | | 81,04 | 18,6 | 0,36 |
| | | 7 | | | 74,30 | 25,70 | Отс. |
| | | 4 | | | 78,59 | 19,87 | 1,54 |
| | | 5 | | | 77,16 | 19,67 | 3,17 |
| | | 6 | | | 77,87 | 22,13 | Отс. |
| 7 | 77,21 | 22,79 | | | | | |
| АК-49 Ni+MoS ₂ 1 7 МА=8 ч | 8 | 0,5 | 0,29 | 87 | 47,76 | 21,39 | 30,84 |
| | | 1 | | | 41,15 | 24,13 | 34,72 |
| | | 3 | | | 50,05 | 36,75 | 13,21 |
| | | 4 | | | 52,04 | 42,66 | 5,31 |
| | | 6 | | | 50,41 | 45,91 | 3,68 |
| 7 | 53,88 | 46,12 | Отс. | | | | |
| 4 | 50,29 | 49,71 | | | | | |
| АК-58 Ni+MoS ₂ 1 10 | 4 | 2 | 0,6 | 15 | 30,96 | 69,04 | Отс. |
| | | 4 | | | 30,7 | 69,3 | |
| | | 7 | | | 94,39 | 5,04 | |
| АК-50 Ni+MoS ₂ 1 10 МА=8 ч | 8 | 0,5 | 0,25 | 117 | 91,94 | 7,41 | 0,65 |
| | | 2 | | | 92,17 | 7,47 | 0,36 |
| | | 3 | | | 84,84 | 14,67 | 0,48 |
| | | 4 | | | 74,54 | 24,98 | 0,48 |
| | | 7 | | | | | |

Чрезвычайно интересным было проследить влияние химического характера промотора на ак-

тивность двухкомпонентных каталитических систем (табл. 2), что было продемонстрировано заменой Со-промотора на Ni-промотор (при их различных соотношениях).

На катализаторе состава Ni+MoS₂=1:10 остаточное содержание серы составило 15 ppm ($k=0,60$ ч⁻¹) при времени МА 4 ч (АК-58, табл. 2). Примечательно, что состав продуктов при этом представлен только БФ и ЦГБ (без ТГДБТ). Тем не менее, результаты ХМСА отражают параллельные маршруты протекания реакции – прямой (крекирующий), через разрыв С–S связи, и гидрирующий, предваряющий разрыв той же связи гидрированием ароматических колец в ДБТ. Факт отсутствия в реакционной смеси ТГДБТ свидетельствует о высокой скорости его превращения на катализаторе АК-58; результат согласуется с литературными данными [5, 15], относительно высокой гидрирующей способности Ni-содержащих нанесенных каталитических систем. Вместе с тем повышение времени механообработки системы АК-58 до 8 ч (АК-50) на порядок понижает ее активность, что может быть связано с изменением природы активных центров и с концентрацией активной фазы, формирующейся в ходе МА.

Выводы

Таким образом, впервые в одну стадию получены высокоактивные двухкомпонентные катализаторы путем непосредственного механохимического сочетания крупнодисперсных порошков кобальта (никеля) с дисульфидом молибдена. Выявлены оптимальные условия приготовления Ni- и Со-содержащих систем, которые обеспечивают ультранизкий уровень серы в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. Показано, что реакции протекают параллельно по двум маршрутам.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (грант РФФИ № 24-44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: from fundamentals to industrial application // Applied Catalysis A: General. – 2007. – № 322. – P. 58–66.
- Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. I. Влияние атомного отношения Ni:Mo на строение и свойства никель-молибденовых соединений, получаемых в условиях механохимического синтеза / О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, В.А. Дроздов, Н.Н. Леонтьева, М.В. Тренихин, А.Б. Арбузов, В.А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2011. – № 6. – С. 910–919.
- Механохимический синтез β-NiMoO₄ как предшественника массивного высокодисперсного катализатора гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций / О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, Т.И. Гуляева, Н.Н. Леонтьева, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов, А.В. Василевич // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 30–37.
- Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. II. Влияние параметров механохими-

- ческой активации – энергонапряженности процесса и времени воздействия – на состав и структуру никель-молибденовых соединений / О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, В.А. Дроздов, Н.Н. Леонтьева, А.В. Василевич, А.В. Шилова, В.А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2014. – № 1. – С. 126–134.
- Механохимический синтез нанокристаллических никель-молибденовых соединений, их морфологические особенности и применение в катализе. III. Каталитические свойства массивных сульфидных Ni-Mo-катализаторов, синтезированных методом механохимической активации / О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, В.А. Дроздов, М.В. Тренихин, Н.Н. Леонтьева, А.В. Василевич, В.А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2014. – № 1. – С. 135–143.
- Ni-Mo-W catalysts synthesized by mechanical alloying for HDS of dibenzothiophene R. Huirache-Acuna, M.I. Flores, M.A. Albiter, I. Estrada-Guel, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico // AZojomo. – 2006. – V. 2. URL: <http://www.azom.com/oars.asp> (дата обращения: 20.10.2014).
- Климов О.В. Производство дизельных топлив ЕВРО-5 и катализаторы для этих процессов // Нефтегазовый журнал. – 2013. – № 3. – С. 71–75.

8. Современные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Г. Бухтиярова, О. Климов, А. Пашигрева, П. Александров, В. Кашкин, А. Носков // *Oil&Gas Journal Russia*. – 2010. – № 3. – С. 58–66.
9. Климов О.В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – № 1. – С. 59–66.
10. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, способ его приготовления и процесс гидроочистки: пат. России № 2402380; заявл. 13.08.09; опубл. 27.07.06, Бюл. № 30. – 13 с.
11. Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений Андерсена $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ ($X=Co, Ni, Mn, Zn$) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$, на их каталитические свойства / П.А. Никульшин, А.В. Можяев, Д.И. Ишутенко, П.П. Минаев, А.И. Ляшенко, А.А. Пимерзин // *Кинетика и катализ*. – 2012. – № 5. – С. 660–672.
12. $XMo_6(S)/\gamma-Al_2O_3$ и $Ni-XMo_6(S)/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы ($X=Al, Ga, In, Fe, Co, Ni$) и их активность в гидрировании и гидрообессеривании / Н.Н. Томина, П.А. Никульшин, В.С. Цветков, А.А. Пимерзин // *Кинетика и катализ*. – 2009. – № 2. – С. 233–241.
13. Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO_3/Al_2O_3 catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 374. – P. 228–236.
14. Hinnemann B., Norskov J.K., Topsoe H. A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS_2 -Based Structures in Hydrotreating Catalysts // *Journal Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – P. 2245–2253.
15. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Академическое издательство Гео, 2008. – 206 с.
16. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
17. Structure and Nature of the Active Sites in CoMo Hydrotreating Catalysts. An EXAFS Study of the Reaction with Selenophene / B.R.G. Leliveld, J.A.J. Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, M. Boer // *Journal physical chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 11160–11171.
18. Можяев А.В. Катализаторы глубокой гидроочистки на основе Co_2Mo_{10} -гетерополисоединений и органических комплексов $Co(Ni)$: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2012. – 173 с.
19. Акимов А.С. Полифункциональный массивный сульфидный катализатор гидрогенолиза. Подходы к регулированию свойств // *Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XIV Всерос. научно-практ. конф. им. профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с междунар. участием*. – Томск, 2013. – С. 6–8.
20. Use of mechanoactivation for the preparation of sulfide hydrogenolysis catalysts / T.A. Fedushchak, M.A. Uyimin, A.Ye. Ermakov, A.S. Akimov, N.N. Shchegoleva., A.V. Vosmerikov, S.P. Zhuravkov, T.V. Petrenko // *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: the Book of Abstracts of the IV International Conference*. – Novosibirsk, 2013. – P. 38.
21. Direct Synthesis of Sulfide Multifunctional Catalysts for Hydrogenolysis / T.A. Fedushchak, M.A. Uyimin, A.S. Akimov, A.S. Morozov, A.V. Vosmerikov, S.P. Zhuravkov // *Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides: the Book of Abstracts of the VIth International Symposium*. – France, Lion, 2013. – P. 84.
22. Использование механоактивации для получения сульфидных катализаторов гидрогенолиза / Т.А. Федущак, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.С. Акимов, Н.Н. Щеголева, Т.В. Петренко, С.П. Журавков, А.В. Восмериков // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2013. – № 6. – С. 683–687.

Поступила 15.01.2015 г.

UDC 66.092.094.25.097

HYDRODESULFURIZATION OF DBT WITH BULK SULPHIDE CATALYSTS. REACTION MECHANISM

Akim S. Akimov,

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: zerobox70@mail.ru

Maxim A. Morozov,

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: fr0stm4n@yandex.ru

Taisia A. Fedushchak,

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Mikhail A. Uyimin,

Institute of Metal Physics UB RAS, 18, S. Kovalevskaya street, Ekaterinburg, 620990, Russia. E-mail: uimin@imp.uran.ru

Tatyana V. Petrenko,

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: unicon@ipc.tsc.ru

Alexander V. Vosmerikov,

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Sergey P. Zhuravkov,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: zhursp@yandex.ru

Nina N. Schegoleva,

Institute of Metal Physics UB RAS, 18, S. Kovalevskaya street, Ekaterinburg,

620990, Russia. E-mail: Schegoleva@imp.uran.ru

The major problem of the modern petroleum refining is the increasing efficiency of hydrogenation for producing high quality distillate fuel. Today hydroprocessing catalysts occupy a leading position among the other catalytic systems. When applying traditional supported catalysts the heavy oil components of petroleum disperse systems with a high molecular weight precipitate on the surface of the support granules and block the working surface of pores. Mesoporous supports with a relatively high pore size is not always effective. So, the annual increase in the proportion of publications relating to the massive (unsupported) sulfide catalysts of hydrogenolysis reflects the changes in the research direction. The relevance of the research is in urgent need to develop new methods and approaches to the synthesis of original, massive domestic sulfide catalyst systems with a high degree of activity and efficiency in hydrotreating of oil fuel fractions, a preparation of which is based on use of energy-saving and hi-tech approaches.

The main aim of the research is to synthesize bicomponent bulk sulfide catalysts in a single step by a solid phase method, to investigate their activity in a model hydrogenolysis reaction of dibenzothiophene, to determine the composition of products and the most probable mechanism of the reaction.

Methods of research: transmission electron microscopy, UV spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, gas chromatography-mass spectrometry.

Results. For the first time the authors have obtained in a single step the highly active bicomponent catalysts by direct mechanochemical combination of coarse cobalt (nickel) powders and molybdenum disulfide as promoter and precursors of the active component respectively. The systematic studies were performed to determine the effect of the ratio of initial reagents, duration of mechanoactivation on activity of dibenzothiophene hydrodesulfurization. The authors determined the optimal conditions for preparing Ni- and Co-containing systems providing ultra-low sulfur content (1–3 ppm) in a model dibenzothiophene hydrogenolysis and the composition of the reaction products. It was shown that the dibenzothiophene hydrogenolysis occurs concurrently with cracking and hydrogenation routes.

Key words:

Bulk sulfide catalysts, coarse powder, mechanical activation, model reaction of hydrogenolysis.

The research was financially supported by the Presidium of the RAS (RFBR grant no. 24–44).

REFERENCES

- Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. *Applied Catalysis A: General*, 2007, no. 322, pp. 58–66.
- Knjazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Leont'eva N.N., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Liholobov V.A. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel-molybdenum compounds, their morphology and application in catalysis: I. Effect of the Ni: Mo atomic ratio on the structure and properties of nickel-molybdenum compounds prepared under mechanochemical synthesis conditions. *Kinetics and Catalysis*, 2011, no. 6, pp. 910–919.
- Knjazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Buluchevskij E.A., Guljaeva T.I., Leont'eva N.N., Drozdov V.A., Liholobov V.A., Vasilevich A.V. Mechanochemical synthesis of β -NiMoO₄ as a precursor of massive highly dispersed catalyst for hydrogenation processing of petroleum fractions. *Catalysis in Industry*, 2012, no. 3, pp. 30–37.
- Knjazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Leont'eva N. N., Vasilevich A.V., Shilova A.V., Liholobov V.A. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel – molybdenum compounds and their morphology and application in catalysis: II. Effect of mechanochemical activation parameters – process power density and exposure time – on the composition and structure of nickel – molybdenum compounds. *Kinetics and Catalysis*, 2014, no. 1, pp. 121–129.
- Knjazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Buluchevskij E.A., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Leont'eva N. N., Vasilevich A.V., Liholobov V.A. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel-molybdenum compounds and their morphology and application in catalysis: III. Catalytic properties of massive Ni-Mo sulfide catalysts synthesized using mechanochemical activation. *Kinetics and Catalysis*, 2014, no. 1, pp. 130–138.
- Huirache-Acuna R., Flores M. I., Albiter M. A., Estrada-Guel I., Ornelas C., Paraguay-Delgado F., Rico J.L. Ni-Mo-W catalysts synthesized by mechanical alloying for HDS of dibenzothiophene. *AZojomo*, 2006, vol. 2. Available at: <http://www.azom.com/oars.asp> (accessed 20.10.2014).
- Klimov O.V. Processes for the production of EUVRO – 5 diesel fuels and catalysts for these processes. *Oil&Gas Journal*, 2013, no. 3, pp. 71–75.
- Buhtjarova G., Klimov O., Pashigreva A., Aleksandrov P., Kashkin V., Noskov A. Sovremennye katalizatory gidroochistki nefjtjanyh frakcij [Modern catalysts of hydrotreating of petroleum fractions]. *Oil&Gas Journal*, 2010, no. 3, pp.58–66.
- Klimov O.V. Bifunctional Catalysts in Hydrogenation for Oil Processing. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, no. 1, pp. 59–66.
- Catalyst for hydrofining hydrocarbon material, method of preparing said catalyst and hydrofining process. Patent of Russia; no. 2402380, 2006.
- Nikul'shin P.A., Mozhaev A.V., Ishutenko D.I., Minaev P.P., Ljashenko A.I., Pimerzin A.A. Influence of the composition and morphology of nanosized transition metal sulfides prepared using the anderson-type heteropoly compounds $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (X=Co,Ni,Mn,Zn) and $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$ on their catalytic properties. *Kinetics and Catalysis*, 2012, no. 5, pp. 660–672.
- Tomina N.N., Nikul'shin P.A., Cvetkov V.S., Pimerzin A.A. Thiophene hydrodesulfurization and diesel fuel hydrorefining activities of XMo₆(S)/?-Al₂O₃ and Ni-XMo₆(S)/?-Al₂O₃ (X = Al, Ga, In, Fe, Co, and Ni) catalysts. *Kinetics and Catalysis*, 2009, no. 2, pp. 220–227.
- Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 374, pp. 228–236.

14. Hinnemann B., Norskov J.K., Topsoe H. A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS₂-Based Structures in Hydrotreating Catalysts. *Journal Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, pp. 2245–2253.
15. Starcev A.N. Hydrotreating sulfide catalysts: synthesis, structure, and properties. Novosibirsk, Akademic Publishing House Geo, 2008. 206 p.
16. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Katalizatory procesov uglublennoj pererabotki nefiti [Catalysts for deep processing of oil]. Moscow, Khimiya Publ., 1992. 272 p.
17. Leliveld B.R.G., Dillen J.A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C., Boer M. Structure and Nature of the Active Sites in CoMo Hydrotreating Catalysts. An EXAFS Study of the Reaction with Selenophene. *Journal physical chemistry B*, 1997, vol. 101, pp. 11160–11171.
18. Mozhaev A.V. Katalizatory glubokoy gidroochistki na osnove Co₂Mo₁₀ geteropolisoedineniy i organicheskikh kompleksatov So (Ni). Dis. Kand. nauk [Catalysts of deep hydrotreating based on heteropoly-Co₂Mo₁₀ and organic complexonates Co (Ni). Cand. Diss.]. Moscow, 2012. 73 p.
19. Akimov A.S. Polifunktionalny massivny sulfidny katalizator gidrogenoliza. Podkhody k regulirovaniyu svoystv [Multifunctional massive sulphide catalyst of hydrogenolysis. Approaches to regulation of properties]. *Khimiya i khimicheskaja tehnologiya v XXI veke: Materialy XIV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii imeni professora L.P. Kuleva dlya studentov i molodykh uchenyh s mezhdunarodnym uchastiem* [All-Russian Scientific-Practical Conference in honor of Professor L.P. Kulyov for students and young scientists with international participation], Tomsk, 2013. pp. 6–8.
20. Fedushchak T.A., Uyimin M.A., Ermakov A.Ye., Akimov A.S., Shchegoleva N.N., Vosmerikov A.V., Zhuravkov S.P., Petrenko T.V. Use of mechanoactivation for the preparation of sulfide hydrogenolysis catalysts. *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: The Book of Abstracts of the IV International Conference*. Novosibirsk, 2013. p. 38.
21. Fedushchak T.A., Uyimin M.A., Akimov A.S., Morozov A.S., Vosmerikov A.V., Zhuravkov S.P. Direct Synthesis of Sulfide Multifunctional Catalysts for Hydrogenolysis. *Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides: The Book of Abstracts of the VIth International Symposium*. France, Lion, 2013. p. 84.
22. Fedushhak T.A., Ujmin M.A., Ermakov A.E., Akimov A.S., Shchegoleva N.N., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Vosmerikov A.V. Mechanical Activation for Obtaining Sulphide Catalysts of Hydrogenolysis. *Chemistry for Sustainable Development*, 2013, no. 6, pp. 683–687.

Received: 15 January 2015.