

УДК 544.47

ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ И НАНЕСЕННЫХ НА МСМ-41 Ni–Mo–СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2025 г. М. Ю. Таланова, С. Дай, Е. А. Маурина, Е. Н. Майфет, А. В. Вутолкина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991 Россия
* E-mail: annavutolkina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2025

После доработки 25.08.2025

Принята в печать 05.09.2025

В работе проведено сравнительное исследование каталитических свойств Ni–Mo–сульфидных систем — дисперсных (нанесенных) и нанесенных на упорядоченный мезопористый силикат типа МСМ-41 — в гидропревращении дибензотиофена (ДБТ). Оценку каталитических свойств проводили в реакторе периодического действия в интервале температур 340–380°C при давлении водорода 5 МПа в течение 0.5–10 ч. Для каждой каталитической системы рассчитаны кажущиеся константы скорости реакции и энергии активации, установлено влияние температуры и времени на распределение продуктов и селективность в отношении маршрутов гидрирования и гидродесульфуризации. Установлено, что основными продуктами превращения дибензотиофена являются бифенил и циклогексилбензол. Показано, что дисперсный катализатор проявляет большую активность в гидрировании ДБТ, чем нанесенный аналог. Для него с повышением температуры и при увеличении времени реакции путь гидрирования ДБТ становится преобладающим над маршрутом гидродесульфуризации, в то время как для нанесенного на МСМ-41 аналога маршруты превращения равновероятны вне зависимости от параметров процесса.

Ключевые слова: дибензотиофен; Ni–Mo–сульфидные катализаторы; упорядоченные мезопористые силикаты; МСМ-41; гидродесульфуризация

DOI: 10.56304/S2414215825020066; EDN: ATDZDY

В последнее время в общей структуре добываемого и перерабатываемого сырья наблюдается тенденция к росту доли тяжелых нефтей, а одной из важных задач становится увеличение глубины его переработки [1, 2]. Причина этого — необходимость обеспечения рационального использования невозобновляемых источников на фоне роста спроса на энергоносители. Сложность переработки тяжелого нефтяного сырья обусловлена повышенным содержанием в нем асфальто-смолистых соединений, полициклических ароматических, гетероатомных структур [3–5].

Достижение заданных показателей качества продуктов, в том числе по критериям экологичности, обеспечивается путем ужесточения условий переработки, что приводит к увеличению капитальных затрат и повышенному износу оборудования. Кроме того, возрастает нагрузка на катализаторы, а срок их службы сокращается. Таким образом, одной из приоритетных задач современной нефтеперерабатываю-

щей промышленности является разработка катализаторов, по структуре и физико-химическим свойствам адаптированных к сырью с повышенным содержанием ароматических и гетероатомных соединений.

Среди всех процессов вторичной переработки, направленных на повышение качества продуктов, особое место занимают гидрогенизационные процессы — гидрокрекинг, гидроочистка. Традиционные катализаторы гидропроцессов представляют собой нанесенные системы, в которых в качестве активного компонента, обеспечивающего гидродесульфуризацию и гидрирование, выступают сульфиды молибдена (вольфрама), промотированные никелем (кобальтом) [6–8]. В качестве носителя используют цеолиты [9, 10], оксид алюминия [11], мезопористые силикаты [12] и алюмосиликаты, обладающие кислотными свойствами [13–18]. Текстуальные характеристики носителя определяют пористость, площадь поверхности, а значит, активность и селективность катализатора [19, 20].

Основная реакция в процессе гидроочистки – гидрогенолиз сернистых соединений. Самые медленные – реакции гидрогенолиза дибензотиофен (ДБТ) и его производных. Удаление замещенных дибензотиофенов («остаточная» сера) играет ключевую роль при получении компонентов топлив с ультранизким содержанием серы. Однако, в случае традиционных систем при переработке сырья, характеризующегося повышенным содержанием стерически затрудненных соединений, в том числе сераорганических, такие катализаторы малоэффективны и быстро дезактивируются вследствие чрезмерного коксования, обусловленного диффузионными ограничениями, затрудняющими протекание реакций с участием громоздких молекул.

Решением проблем может стать использование катализаторов на основе крупнопористых аналогов цеолитов – упорядоченных мезопористых силикатов или ненанесенных дисперсных систем. Это новое направление, связанное с получением высокоэффективных массивных биметаллических Ni(Co)–Mo(W)-сульфидных катализаторов, получило интенсивное развитие в последнее время [21–24]. Причиной такого повышенного внимания исследователей является высокая активность дисперсных катализаторов в гидропревращениях ароматических и сераорганических соединений, в ряде случаев в несколько раз превышающая таковую для их нанесенных аналогов [15, 25]. Ввиду отсутствия взаимодействия активной фазы с носителем активность таких катализаторов зависит только от длины, структуры и морфологии образующихся сульфидных частиц. При этом концентрация активного компонента в катализаторах такого типа может достигать 80–100% [22, 24, 26–28]. Развитие данного подхода представляется перспективным для создания новых поколений катализаторов, обеспечивающих количественную конверсию гетероатомных соединений с удалением серы вплоть до следовых количеств.

Цель работы – проведение сравнения каталитических свойств Ni–Mo-сульфидных систем – дисперсных (ненанесенных) и нанесенных на упорядоченный мезопористый силикат структурного типа MCM-41 – в гидропревращении дибензотиофена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дисперсного катализатора. В качестве предшественников активного компонента для получения катализатора без носителя (дисперсного, или ненанесенного) (обозначен как NiMoS) использовали гексакарбонил молибдена Mo(CO)₆ (98%, «Sigma Aldrich») и нафтенат никеля C₂₂H₁₄NiO₄ (Ni 5–12%, «Alfa Aesar»), а в качестве источника суль-

фидирующего агента – элементарную серу (х.ч., АО «Химреактив»). Количества исходных реагентов рассчитывали исходя из мольного соотношения Mo : Ni = 3 : 1, а S/(Ni + Mo) = 3.

Гексакарбонил Mo и нафтенат Ni растворяли в *n*-додекане (99%, «Sigma Aldrich»). Полученный раствор переносили в автоклав и добавляли элементарную серу. Автоклав герметизировали, заполняли водородом (марка А, АО «МГПЗ») до давления 5 МПа. Синтез катализатора проводили при температуре 350°C и интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение 4 ч, поддерживая постоянную температуру с помощью электропечи сопротивления, снабженной контроллером температуры. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали остаточное давление и разгерметизировали. Катализатор отделяли центрифугированием и несколько раз промывали для удаления избыточной и непрореагировавшей серы. Полученный черный порошок переносили в колбу и сушили в инертной атмосфере при температуре не выше 50–60°C. Катализатор хранили в инертной атмосфере во избежание контакта с воздухом и перехода в малоактивную оксидную форму.

Анализ морфологии поверхности катализатора, оценку структурных особенностей частиц сульфидов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2100 JEOL (Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ, катод LaB₆). Образцы для анализа готовили с использованием ультразвуковой дисперсии в этаноле. После приготовления диспергированный раствор наносили на медные сетки с покрытием из углеродной пленки Formvar (формваровую медную сетку). Обработку микрофотографий проводили с помощью программы ImageProPlus.

В качестве *нанесенного катализатора сравнения* на основе упорядоченного мезопористого силиката типа MCM-41 использовали образец NiMoS/MCM-41, приготовленный по методике, описанной в работе [29]. Мезопористый силикат MCM-41 был приготовлен по стандартной методике темплатным синтезом [30, 31]. Закрепление металлов осуществляли методом пропитки по влагоемкости (содержание Mo и Ni 18 и 5 мас.% соответственно) растворами солей металлов (парамолибдат аммония тетрагидрат ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 99%, «Alfa Aesar») и гексагидрат нитрата никеля (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 97%, «Sigma-Aldrich»)) в лимонной кислоте (C₆H₈O₇, х.ч., «Химреактив») с последующей сушкой в интервале температур 60–120°C с шагом 20° в течение 1 ч при каждой температуре. После этого полученный оксидный предшественник

NiMoO/MCM-41 переводили в сульфидную форму. В качестве источника сульфидирующего агента использовали суспензию элементарной серы S (98%, «ХимРеактив») в толуоле (C₇H₈, 99%, «Химмед»). Серу брали в 7-кратном избытке. Сульфидирование проводили в стальном автоклаве при 350°C и давлении водорода 5 МПа в течение 5 ч при интенсивном перемешивании. По окончании реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали давление. Полученный катализатор в сульфидной форме NiMoS/MCM 41 отфильтровывали, промывали толуолом, затем сушили в течение 2 ч при 60°C в токе аргона.

Исследование состава, структуры, текстурных свойств носителя и оксидного предшественника катализатора проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции/десорбции азота; оценку размерных характеристик частиц активного компонента сульфидного катализатора осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Подробная методика пробоподготовки образцов и результаты исследования представлены в работе [29].

Каталитические эксперименты по гидрированию дибензотиофена (ДБТ, C₁₂H₈S, 99%, «Sigma Aldrich») проводили в стальном автоклаве объемом 50 мл, снабженном якорьком для магнитной мешалки. В качестве модельного сырья использовали раствор ДБТ в додекане (10 мас.%). В реактор помещали рассчитанные количества катализатора и модельного сырья: для дисперсного NiMoS-катализатора мольное соотношение Мо : ДБТ составляло 1 : 65 и 1 : 10, а для нанесенного аналога NiMoS/MCM-41 — 1 : 200. Автоклав герметизировали, заполняли водородом (марка А, АО «МПЗ») до давления 5 МПа и выдерживали при заданной температуре (340–380°C) в электропечи сопротивления в течение 0.5–10 ч при перемешивании со скоростью 800 об./мин. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары. По окончании реакции автоклав охлаждали, сбрасывали избыточное давление и разгерметизировали. Катализатор отделяли центрифугированием, жидкие продукты анализировали методом ГЖХ.

Идентификацию качественного состава жидких продуктов проводили методом газо-жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на газовом хроматографе Agilent 8890 GC («Agilent Technologies», США) с масс-спектрометром 5977B GC/MSD («Agilent Technologies», США), снабженном автоматическим устройством ввода жидких проб и колонкой Agilent HP-5 MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм);

газ-носитель — гелий (1.0 мл/мин). Анализ жидких продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Кристалл-Люкс 4000 (ООО «Мета-Хром», Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Petrocol TM (Supelco) 0.25 мм × 50 м и программируемым нагревом. Обработку хроматограмм проводили с использованием программного обеспечения NetChrom. Конверсию определяли как отношение суммы пиков продуктов к сумме пиков продуктов и субстрата (ДБТ). Селективность определяли как отношение площади пика продукта к сумме площадей пиков всех продуктов реакции, среди которых в реакционной смеси были обнаружены: тетрагидродибензотиофен (ТГДБТ), бифенил (БФ), циклогексилбензол (ЦГБ).

Для расчета кинетических параметров реакции использовали модель Ленгмюра–Хиншельвуда с тем допущением, что скорость реакции гидродесульфурзации дибензотиофена (ДБТ) подчиняется псевдопервому порядку [16, 17, 32]. Кажущуюся константу скорости реакции ($k_{\text{ДБТ}}$, с⁻¹) рассчитывали по следующей формуле:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{ДБТ}}^0}{C_{\text{ДБТ}}^t}\right) = k_{\text{ДБТ}}t, \quad (1)$$

где $C_{\text{ДБТ}}^0$ — содержание ДБТ в начальный момент времени, %; $C_{\text{ДБТ}}^t$ — остаточное содержание ДБТ в продуктах при проведении реакции в течение t ч.

Энергию активации (E_a , кДж·моль⁻¹) рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель.

Селективность реакции в отношении маршрутов прямой гидродесульфурзации (ГДС) и гидрирования (ГИД) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{ГИД/ГДС} = \frac{S_{\text{ТГДБТ}} + S_{\text{ЦГБ}}}{S_{\text{БФ}}}, \quad (3)$$

где $S_{\text{ТГДБТ}}$, $S_{\text{БФ}}$ и $S_{\text{ЦГБ}}$ — площади пиков ТГДБТ, БФ и ЦГБ соответственно.

Для оценки активности систем в превращении ДБТ был рассчитан ТОФ:

$$\text{ТОФ} = \frac{N_{\text{ТГДБТ}}(Y_{\text{БФ}} \cdot 1 + Y_{\text{ТГДБТ}} \cdot 2 + Y_{\text{ЦГБ}} \cdot 4)}{tN_{\text{Мо}} \cdot 100}, \quad (4)$$

где $N_{\text{ДБТ}}$ — моли ДБТ, $N_{\text{Мо}}$ — моли Мо, t — время реакции (ч), $Y_{\text{ТГДБТ}}$, $Y_{\text{БФ}}$ и $Y_{\text{ЦГБ}}$ — выходы ТГДБТ, БФ и ЦГБ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ni–Mo-сульфидный катализатор на основе упорядоченного мезопористого силиката MCM-41 (NiMoS/MCM-41) был синтезирован ранее в работе [29], в которой приведены и подробно описаны методика приготовления, результаты исследования состава, структурных особенностей, текстурных свойств носителя MCM-41 и оксидного предшественника NiMoO/MCM-41, характеристик частиц активного компонента катализатора NiMoS/MCM-41.

Образование упорядоченной мезопористой фазы силиката MCM-41 и сохранение его структуры после нанесения металлов и сульфидирования подтверждалось наличием соответствующих рефлексов на рентгенограммах оксидного предшественника NiMoO/MCM-41 и сульфидного катализатора NiMoS/MCM-41. Методом РФА также было доказано наличие в составе сульфидного катализатора фаз MoS₂, NiS₂ и Ni_xMoS_y [29].

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, носитель MCM-41 и оксидный предшественник NiMoO/MCM-41 относятся к классу мезопористых и имеют гексагональные поры. Удельная площадь поверхности указанных образцов составила 1079 м²/г и 519 м²/г соответственно. После нанесения Ni и Mo форма изотермы не изменилась, что указывает на сохранение пористой структуры материала. Столь существенное уменьшение удельной площади поверхности, вероятнее всего, связано с высоким содержанием металлов, массовая доля которых достигала 23% [29].

Согласно данным, полученным при статистической обработке частиц сульфидов с межслоевым расстоянием 0.62 нм на разных участках наиболее репрезентативных снимках ПЭМ-катализатора, средняя длина частиц активного компонента составляет 5.4 нм при среднем числе слоев в агломерате 3.5, а дисперсность сульфидных частиц — 0.22 [29].

Согласно данным РФЭС поверхностная концентрация Mo и Ni составляет 2.2 ат.% и 0.3 ат.% соответственно, а содержание серы достигает 2.1 ат.%, что соответствует соотношению S/(Mo + Ni) = 0.78. Такое соотношение свидетельствует о том, что Ni и Mo присутствуют также и в оксидной форме. Это согласуется с результатами энергодисперсионного анализа. Согласно расчетам, эффективное содержание молибдена в MoS₂ достигает 48.3% по массе, в то время как содержание Ni в фазах NiS и NiMoS составляет 1.5 мас.% и 0.9 мас.% соответственно [29].

Микрографии ПЭМ для катализатора NiMoS без носителя представлены на рис. 1. Как и в случае нанесенного на MCM-41 аналога, на ПЭМ-снимках

наблюдаются черные изогнутые нанопластины, объединенные в агломераты с межслоевым расстоянием 0.62 нм, что соответствует базальной (002) плоскости кристаллита MoS₂.

ДБТ принадлежит к классу наиболее трудноудаляемых компонентов дизельной фракции, чем и обусловлен выбор его в качестве субстрата. Гидропревращение ДБТ протекает либо по пути гидрирования (ГИД) одного из ароматических колец до ТГДБТ с последующим гидрогенолизом связи C–S и образованием ЦГБ, либо по маршруту прямой десульфурзации (ГДС) и накоплению в продуктах реакции БФ, гидрирование которого так же приводит к образованию ЦГБ и, далее, ДЦГ (рис. 2) [33, 34].

Как для нанесенного на MCM-41, так и для дисперсного Ni–Mo-сульфидного катализатора конверсия ДБТ возрастает с увеличением температуры (рис. 3).

При 340°C для катализатора NiMoS/MCM-41 конверсия ДБТ не превышает 50% за 10 ч. Для дисперсного (ненанесенного) NiMoS-катализатора при мольном соотношении Mo : ДБТ = 1 : 65 (NiMoS(65)) в этих же условиях степень превращения ДБТ составляет 70%. С увеличением мольного соотношения Mo : ДБТ = 1 : 10 – NiMoS(10) количественное превращение ДБТ при 340°C достигалось уже за 4 ч.

В интервале температур 360–380°C наблюдается существенный рост конверсии ДБТ. Для ненанесенного NiMoS-катализатора при соотношении Mo : ДБТ = 1 : 10 степень превращения ДБТ достигает 95–100% уже за 3–4 ч, а при Mo : ДБТ = 1 : 65 для количественной конверсии ДБТ требуется 10 ч при 360°C и 6 ч при 380°C. Для катализатора NiMoS/MCM-41 при 360–380°C глубина превращения ДБТ составила 90% только за 9–10 ч.

Из предположения о псевдопервом порядке реакции гидрирования [16, 17, 32] были рассчитаны кажущиеся константы скорости реакции и энергии активации для каждой каталитической системы при температурах 340, 360 и 380°C (рис. 4, табл. 1). Исходя из полученных данных, ненанесенный катализатор проявляет большую активность в гидрировании ДБТ, чем нанесенный аналог.

Важным фактором при исследовании каталитических свойств систем является не только скорость превращения субстрата (кинетические параметры реакции), но и распределение продуктов, которое, в данном случае, позволяет оценить глубину гидропревращения ДБТ и селективность реакции в отношении маршрута гидрирования (ГИД) и гидродесульфуризации (ГДС).

Основными продуктами гидрирования ДБТ вне зависимости от типа каталитической системы и

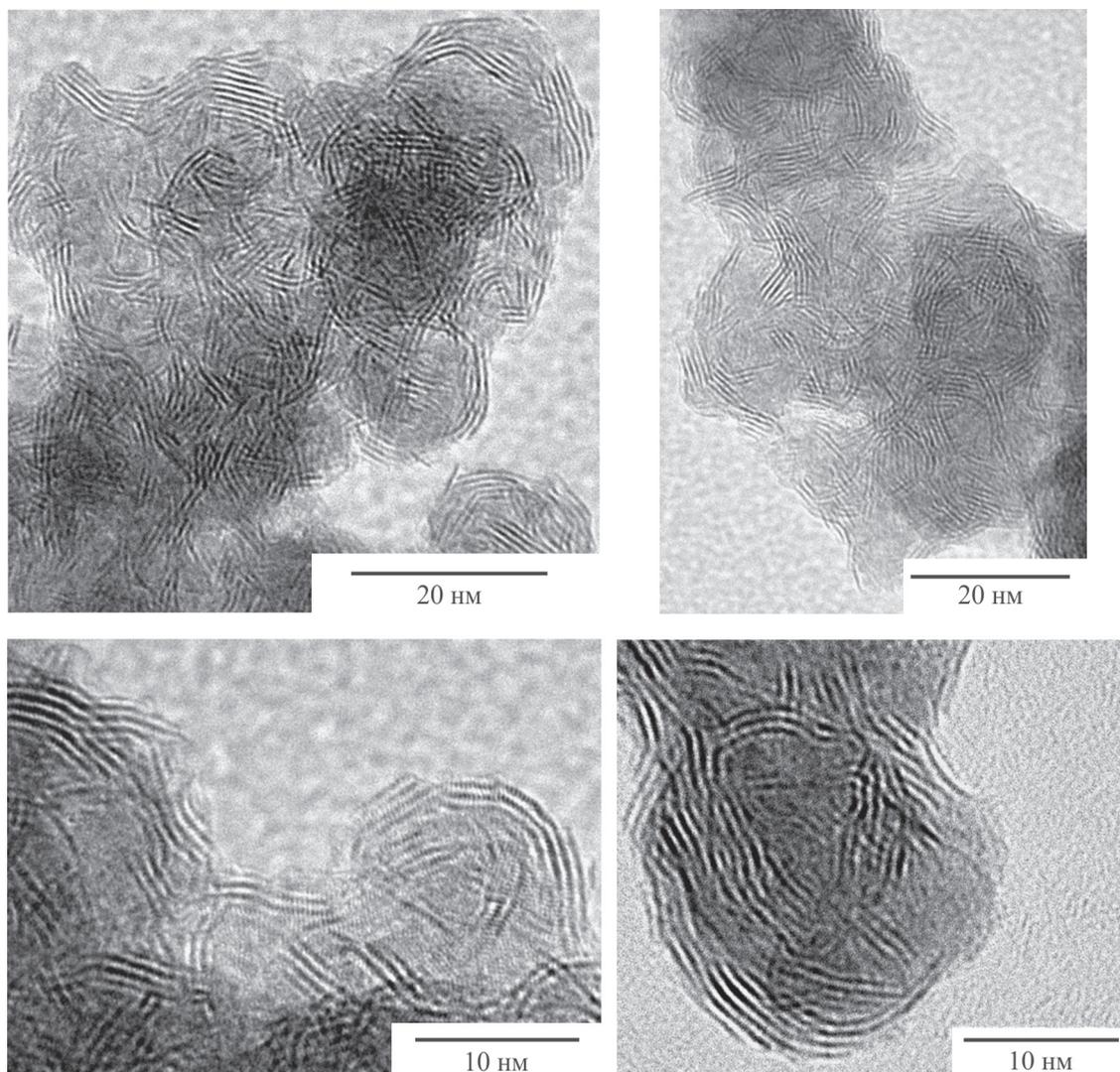


Рис. 1. Микрографии ПЭМ ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора, полученного разложением нефте-растворимых предшественников.

мольного соотношения ДБТ : Мо являются бифенил и циклогексилбензол (рис. 5).

Для экспериментов с NiMoS(65) во всем интервале температур на начальном участке времени

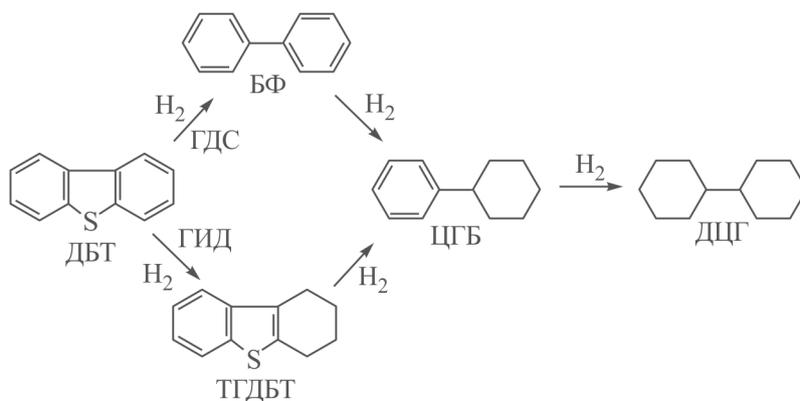


Рис. 2. Маршруты превращения дибензотиофена: ГИД — гидрирование; ГДС — гидродесульфизация; ДБТ — дибензотиофен; ТГДБТ — тетрагидродибензотиофен; ЦГБ — циклогексилбензол; ДЦГ — дициклогексил.

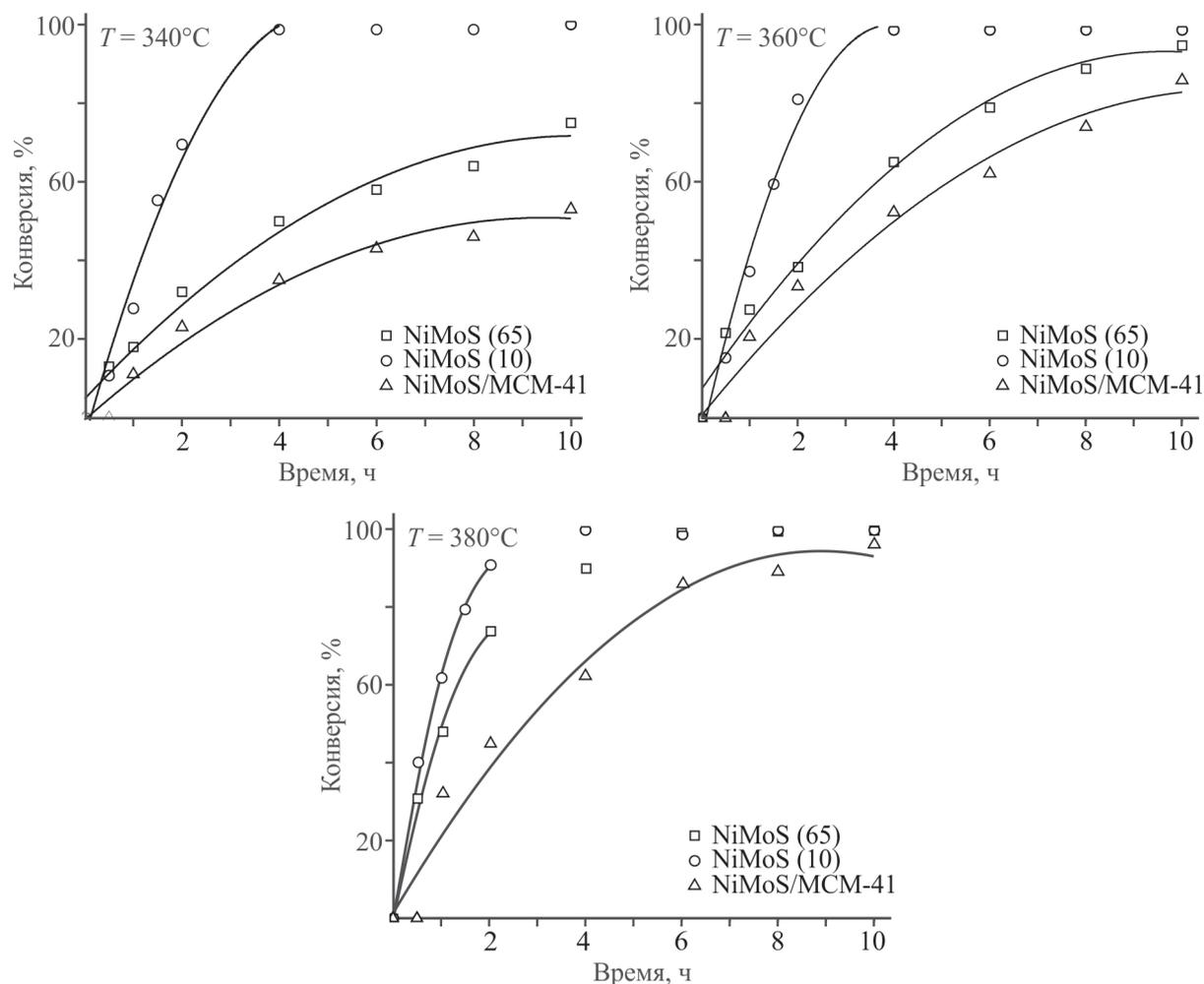


Рис. 3. Зависимость конверсии дибензотиофена от времени и температуры для нанесенного на МСМ-41 и дисперсного Ni–Mo-сульфидного катализатора. Условия реакции: $p(\text{H}_2) = 5$ МПа, $\omega(\text{ДБТ}) = 10$ мас.%. Для ненанесенного NiMoS-катализатора в скобках указано мольное соотношение ДБТ : Мо.

происходит образование преимущественно бифенила, что свидетельствует о преобладании маршрута ГДС. Через 4–6 ч соотношение бифенила и циклогексилбензола составляет примерно 50 : 50, а ТГДБТ образуется в количестве, не превышающем 5%. Увеличение времени реакции до 8–10 ч приводит к существенному росту доли циклогексилбензола, селективность по которому достигает 80% при 380°C. В этом случае преобладает маршрут

гидрирования ДБТ с последующим гидрогенолизом связи C–S, т. е. соотношение ГИД/ГДС возрастает (табл. 2).

Такая же тенденция наблюдается и для экспериментов с NiMoS(10), однако с большим количеством катализатора накопление циклогексилбензола происходит быстрее. Так, во всем интервале температур за 4–6 ч при количественной конверсии ДБТ селективность по циклогексилбензолу достигает 70–80%.

Таблица 1. Кажущиеся константы скорости реакции и энергии активации для гидропревращения дибензотиофена на Ni–Mo-сульфидных катализаторах

Катализатор	$k_{\text{ДБТ}}, \text{c}^{-1}$			$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	340°C	360°C	380°C	
NiMoS	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$	58
NiMoS/MCM-41	$2.70 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$9.06 \cdot 10^{-5}$	101

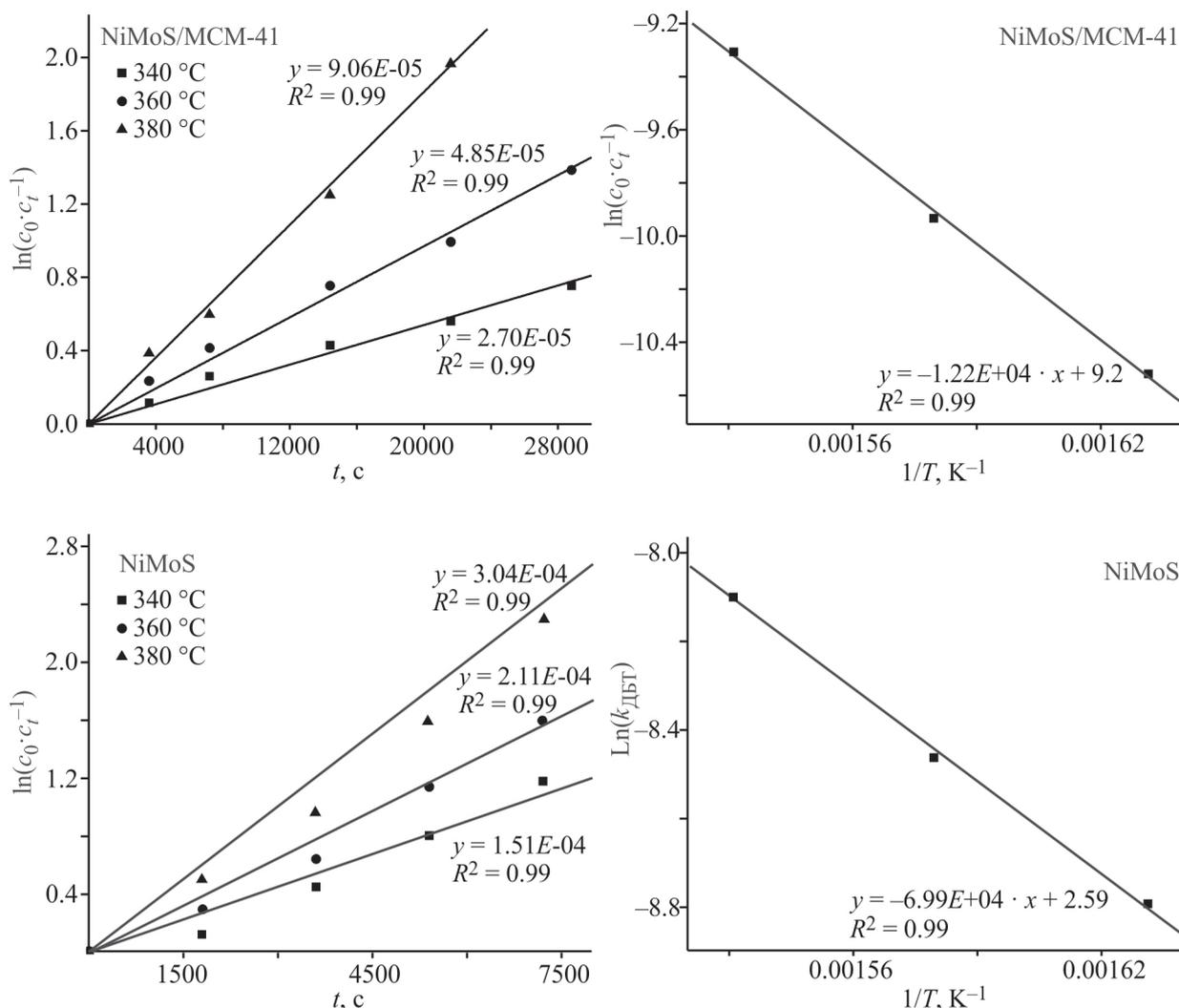


Рис. 4. Скорость превращения дибензотиофена и зависимость константы скорости гидроdesульфуризации дибензотиофена от обратной температуры для нанесенного на МСМ-41 и дисперсного Ni–Mo-сульфидного катализатора.

Таблица 2. Селективность Ni–Mo-сульфидных катализаторов в отношении маршрутов гидрирования (ГИД) и гидроdesульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ГИД/ГДС) в зависимости от температуры и времени

$T, ^\circ\text{C}$ $t, \text{ч}$	ГИД/ГДС								
	340			360			380		
	NiMoS		NiMoS/ MCM-41	NiMoS		NiMoS/ MCM-41	NiMoS		NiMoS/ MCM-41
	(65)*	(10)*		(65)	(10)		(65)	(10)	
0.5	0.4	0.8	—	0.6	0.7	—	0.5	0.8	—
1	0.4	1.2	0.3	0.7	0.9	0.6	0.8	1.3	0.6
1.5	—	1.6	—	—	1.5	—	—	1.3	—
2	0.6	1.4	0.3	0.8	1.6	0.8	1.1	1.6	0.6
4	0.7	1.6	0.8	1.3	1.8	0.9	1.0	2.5	0.9
6	1.0	2.0	0.6	1.1	2.5	1.1	1.0	1.9	1.0
8	1.2	1.9	0.8	1.0	1.8	1.4	4.4	3.5	1.0
10	2.6	3.8	1.5	1.1	1.5	2.3	4.6	1.1	1.2

* Мольное соотношение ДБТ : Мо.

Маршрут гидрирования в этом случае так же, как и для системы NiMoS(65) становится преобладающим уже через 1.5–2 ч (табл. 2). Дециклогексил — продукт полного гидрирования ДБТ — был обнаружен в

следовых количествах лишь при 380°C по истечении 8–10 ч.

Для нанесенного катализатора NiMoS/MCM-41 при 340°C основным продуктом превращения ДБТ

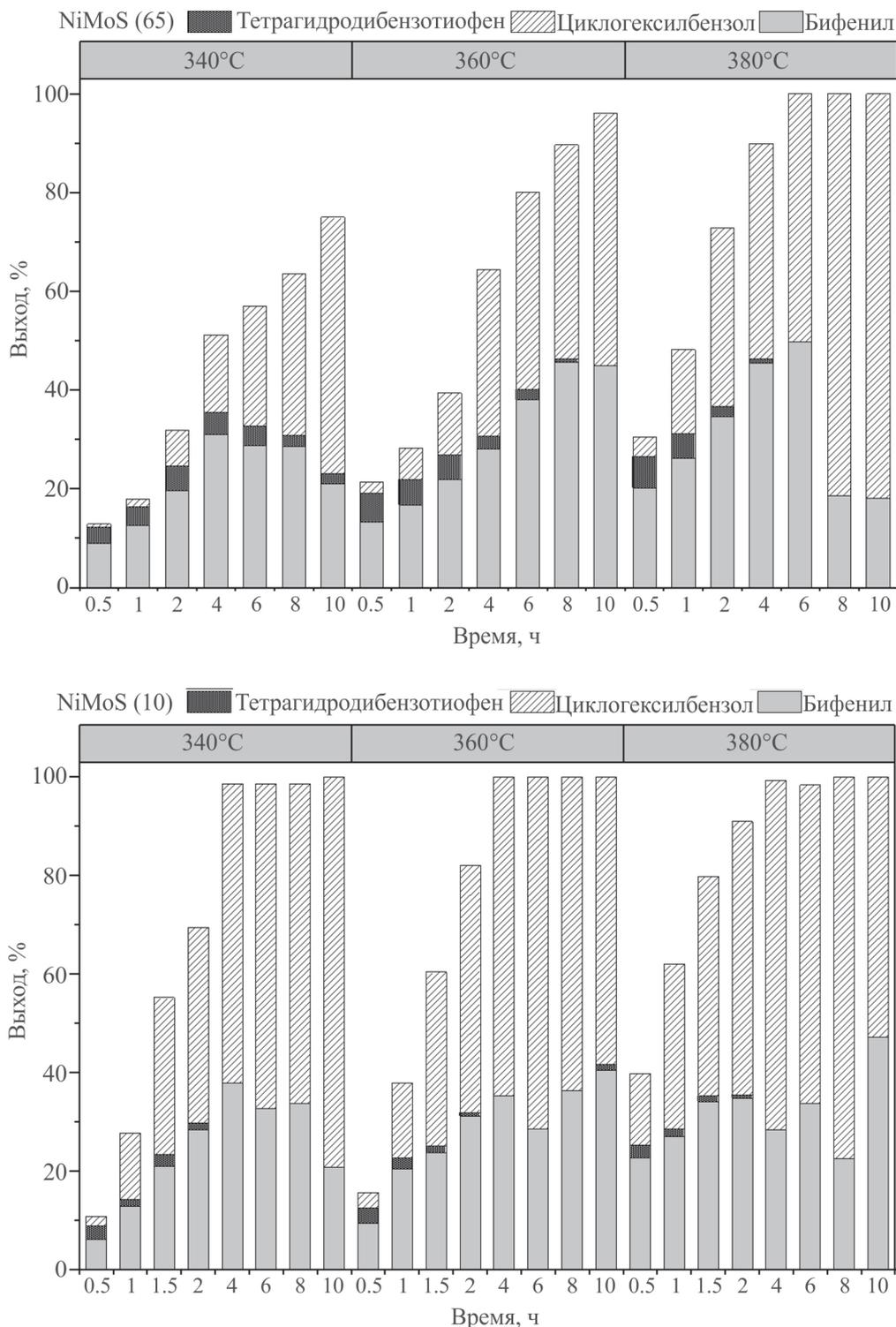


Рис. 5. Распределение продуктов гидрирования дибензотиофена в зависимости от времени и температуры для нанесенного на MCM-41 и дисперсного Ni–Mo-сульфидного катализатора. Условия реакции: $p(\text{H}_2) = 5$ МПа, $\omega(\text{ДБТ}) = 10$ мас.%. Для дисперсного NiMoS-катализатора в скобках указано мольное соотношение ДБТ : Мо.

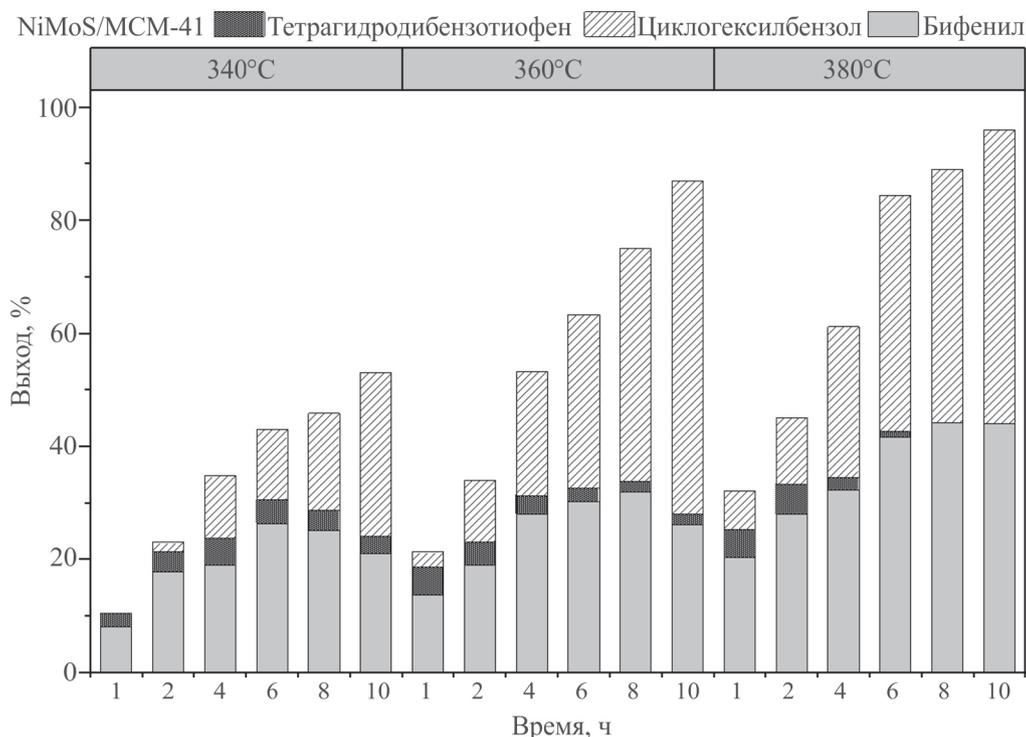


Рис. 5. Продолжение

Таблица 3. Значения частоты оборотов реакции (TOF) гидрирования дибензотиофена для дисперсного Ni–Мо-сульфидного катализатора и катализатора, нанесенного на MCM-41

T, °C	t, ч	TOF, ч ⁻¹		
		NiMoS (65)*	NiMoS (10)*	NiMoS/MCM-41
340	2	13	10	32
360	2	18	12	71
380	1	34	16	116

* Мольное соотношение ДБТ : Мо.

в первые 8 ч является бифенил, селективность по которому составляет 60–70%. Это коррелирует с соотношением ГИД/ГДС, которое в диапазоне указанных условий меньше 1, что говорит о преобладании маршрута прямой ГДС. При повышении температуры и продолжительности реакции наблюдается рост селективности по циклогексилбензолу, однако, его содержание не превышает 50–55%. Маршруты в этом случае становятся равновероятными: соотношение ГИД/ГДС, не многим больше 1.

Для сравнения каталитических свойств систем также были рассчитаны значения TOF в условиях реакции, при которых обеспечивается полупревращение ДБТ, с учетом состава продуктов и содержания металла. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Ввиду того, что для нанесенного катализатора NiMoS/MCM-41 расчетное мольное соотношение

Мо : ДБТ составляло 1 : 200, значение TOF для негократно (в 3–7 раз) превышает таковое для дисперсного катализатора NiMoS с Мо : ДБТ равным 65 и 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что дисперсный и нанесенный NiMoS-катализаторы проявляют высокую активность в гидропревращении ДБТ. Показано, что использование ненанесенных катализаторов, активный компонент которых распределен в объеме реакционной среды, позволяет при температуре 380°C и давлении 5 МПа достигать количественной конверсии ДБТ за 4–6 ч. При этом, для нанесенного аналога NiMoS/MCM-41 в тех же условиях степень превращения ДБТ не превышает 90% за 8–10 ч. Более высокая активность дисперсного NiMoS-ката-

лизатора также подтверждается быстрым накоплением циклогексилбензола как основного продукта, селективность по которому достигает 75–80% при 360–380°C за 6–10 ч (в зависимости от мольного соотношения ДБТ : Мо). Это приводит к росту отношения ГИД/ГДС и свидетельствует о существенном преобладании пути гидрирования над маршрутом прямой гидродесульфуризации. Для катализатора NiMoS/МСМ-41, напротив, содержание циклогексилбензола не превышает 50–55% во всем интервале температур и времени, а маршруты становятся равновероятными: соотношение ГИД/ГДС не многим больше 1. Таким образом, сульфидные катализаторы на основе мезопористых силикатов и дисперсные системы без носителя могут быть применимы для процессов гидроконверсии нефтяных фракций, направленных на снижение содержания в них сернистых соединений. При этом, использование мезопористых силикатов в качестве компонентов носителя наиболее целесообразно для гидрогенизационных процессов удаления сераорганических соединений, в т. ч. «остаточной» серы, в реакторах проточного типа с неподвижным слоем. Нанесенные катализаторы, активный компонент которых распределен в объеме реакционной среды, могут быть применимы для процессов облагораживания нефтей, тяжелого нефтяного сырья, нефтяных остатков в сларри-режиме.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022 <https://rscf.ru/project/24-79-10022/> в части исследования состава и структуры сульфидных частиц, а также исследования каталитических свойств дисперсных катализаторов в превращении дибензотиофена. Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер № 121031300092-6 (Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья) в части исследования каталитических свойств нанесенных систем в превращении дибензотиофена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы выражают благодарность М.И. Рубцовой (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина) за исследование катализаторов методом ПЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.Ю. Таланова — подготовка обзора литературы, проработка методологии эксперимента, обсуждение результатов; Дай Сыцзин — синтез катализатора, проведение каталитических испытаний, анализ продуктов, расчет кинетических параметров реакции; Е.А. Маурина — проведение каталитических экспериментов, анализ продуктов, расчет кинетических параметров реакции; Е.Н. Майфет — проведение каталитических экспериментов, анализ продуктов, расчет кинетических параметров реакции; А.В. Вутолкина — концептуализация, постановка целей и задач, обработка, систематизация и визуализация экспериментальных данных, оценка корректности результатов, исследование катализатора методом ПЭМ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Таланова Марта Юрьевна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1183-7706>
Дай Сыцзин, аспирант
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5921-7157>
Маурина Евгения Андреевна, студент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3903-9928>
Майфет Евгений Никитич, студент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0254-4284>
Вутолкина Анна Викторовна, в.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gonçalves R., Loh W., Trevisan O.* An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods // *Brazilian J. of Chem. Engineering*. 2014. V. 31. P. 571–590.
<https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>
2. *Носков А., Казаков М.* Перспективы использования нетрадиционного углеводородного сырья в ТЭК России // *Энергетическая политика*. 2021. V. 159. P. 4–25.
3. *Smirnov M.B., Vanyukova N.A.* Distribution patterns of main structural-group parameters of crude oils from the Volga–Urals oil and gas basin according to NMR data // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 618–631.
4. *Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F.* The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components // *Russ. Geology and Geophysics*. 2010. V. 51. P. 286–295.

5. *Burdelnaya N.S., Borisova L.S., Bushnev D.A., Ilchenko A.A.* Geochemical significance of the molecular and supramolecular structures of asphaltenes (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 3. P. 31–51.
6. *Fontaine C., Romero Y., Daudin A., Devers E., Bouchy C., Brunet S.* Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 388. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.049>
7. *Korányi T.I., Dobrovolszky M., Koltai T., Matussek K., Paál Z., Tétényi P.* Preparation and characterization of candidate catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoils. Sulfidation and acidity characteristics of supported Ni/W- and Ni/Mo-catalysts // *Fuel Processing Technology*. 1999. V. 61. P. 55–71.
8. *Arias S., Licea Y.E., Soares D., Eon J.G., Palacio L.A., Faro A.C.* Mixed NiMo, NiW and NiMoW sulfides obtained from layered double hydroxides as catalysts in simultaneous HDA and HDS reactions // *Catalysis Today*. 2017. V. 296. P. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.004>
9. *Fan Y.S.G., Liu H., Bao X.* Selectivity enhancement of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydrodesulfurization catalysts via incorporation of mesoporous Si-SBA-15 // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 1717–1722.
10. *Zhang R.Y.J.* Wu Efficiently reducing olefin content of FCC gasoline over ZSM-5 zeolite based catalyst via hydro-upgrading // *Catalysis Today*. 2022. V. 405–406. P. 57–65.
11. *Cao J., Xia J., Zhang Y.* Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha // *Fuel*. 2021. V. 289. P. 119843.
12. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Development of micro-mesoporous materials with lamellar structure as the support of NiW-catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 263. P. 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.021>
13. *Escalante Y., Méndez F., Díaz Y., Inojosa M., Morgado M., Delgado M., Bastardo-González E., Brito Joaquín L.* MCM-41-supported vanadium catalysts structurally modified with Al or Zr for thiophene hydrodesulfurization // *Applied Petrochemical Research*. 2019. V. 9. P. 47–55. <https://doi.org/10.1007/s13203-019-0227-z>
14. *Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q.* Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo- and NiW-catalysts // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 209. P. 237–247.
15. *Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A.* Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni–Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGSR // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.030>
16. *Pimerzin A.A., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M., Glotov A.P.* Core-shell catalysts with CoMoS-phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Catalysis Today*. 2022. V. 397–399. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.019>
17. *Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vutolkina A.V., Glotov A.P.* CoMoS HDS catalysts supported on hierarchical halloysite and MCM-41 core-shell composite: Structural features and catalytic behavior study // *Materials Today Chemistry*. 2024. V. 36. N 101941. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.101941>
18. *Naranov E.R., Badeeva A.S., Sadovnikov A.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Lysenko S.V., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over nickel–tungsten sulfide catalysts containing mesoporous aluminosilicates of different nature // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 599–606. <https://doi.org/10.1134/S0965544116070124>
19. *Naranov E.* Sustainable production of chemicals via hydrotreating of CO₂ and biomass derived molecules using heterogeneous noble metal oxide catalysts // *ChemCatChem*. 2024. V. 16. P. e202301268. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301268>
20. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Guda A., Dementev K., Arzumanyan A., Kubrin G., Kholodkov D., Zagrebaev A., Wang K., Luo Z., Maximov A.* Production of chemicals via tandem conversion of bio-oil derived fractions // *J. of Environmental Chem. Engineering*. 2025. V. 13. P. 115050. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115050>
21. *Okamoto Y.* Novel molecular approaches to the structure–activity relationships and unique characterizations of Co–Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultraclean fuels // *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan*. 2014. V. 87. N 1. P. 20–58. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20130204>
22. *Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Dispersed Ni–Mo-sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H₂ under water gas shift conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 282. ID 119616. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119616>
23. *Baigildin I.G., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Vutolkina A.V.* Biphenyl hydrogenation with syngas for hydrogen purification and transportation: performance of dispersed catalytic systems based on transition metal sulfides // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 1131–1137. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100078>
24. *Mustakimova E.A., Baigildin I.G., Talanova M.Y., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A., Vutolkina A.V.* Simultaneous hydrotransformation of

- aromatics and sulfur compounds over unsupported NiMoS-catalysts under water gas shift reaction conditions // *Fuel*. 2025. V. 384. ID 134034. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134034>
25. *Mukhtarova M., Golubeva M.A., Sadovnikov A.A., Maximov A.L.* Selective hydroprocessing of diphenyl ether into benzene over in situ generated MoO_x and WO_x // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024. V. 351. ID 123999. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123999>
26. *Wang E., Yang F., Song M., Chen G., Zhang Q., Wang F., Bing L., Wang G., Han D.* Recent advances in the unsupported catalysts for the hydrodesulfurization of fuel // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 235. P. 107386. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107386>
27. *Mamian L.G., Kuchinskaya T.S., Ziniatullina A.F., Knyazeva M.I., Maximov A.L.* Hydrodeoxygenation of ether linkages in lignin model compounds over in situ formed NiWS catalysts // *Energy and Fuels*. 2025. V. 39. P. 2035–2047. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04798>
28. *Kuchinskaya T., Mamian L., Knyazeva M., Maximov A.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived diphenyl ether on in situ prepared NiMoS catalyst: The effect of sulfur addition on catalyst formation // *Applied Catalysis A: General*. 2023. V. 663. ID 119303. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119303>
29. *Dai S., Talanova M.Y., Samarov A.A., Verevkin S.P., Poliakov M.V., Karakhanov E.A., Glotov A.P., Vutolkina A.V.* Selective hydrogenation of dienes to olefins and sulfur removal from model FCC gasoline over Ni-Mo sulfide catalyst supported on MCM-41 type silica // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2025. V. 392. P. 113631. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113631>
30. *Tompkins J.T., Mokaya R.* Steam stable mesoporous silica MCM-41 stabilized by trace amounts of Al // *Applied Materials and Interfaces*. 2014. V. 6. P. 1902–1908.
31. *Meynen V., Cool P., Vansant E.F.* Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 125. P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
32. *Morales-Valencia E.M., Castillo-Araiza C.O., Giraldo S.A., Baldovino-Medrano V.G.* Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures // *ACS Catalysis*. 2018. V. 8. P. 3926–3942. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00629>
33. *Tye C., Smith K.J.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over exfoliated MoS₂ catalyst // *Catalysis Today*. 2006. V. 116. P. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.028>
34. *Sun Y., Prins R.* Mechanistic studies and kinetics of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene on Co–MoS₂/γ–Al₂O₃ // *J. of Catalysis*. 2009. V. 267. P. 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.013>