

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОДЕСУЛЬФИДИРОВАНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА**И.М. Борисов, Р.С. Нагиев, А.Д. Бадикова, С.Р. Сахибгареев, М.Р. Султанова**

Кафедра физической и органической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Российская Федерация, 450064

E-mail: borisovim@yandex.ru, nagiev.ramin@mail.ru, badikova_albina@mail.ru, samat.sax2014@yandex.ru, mr_0890@mail.ru

Исследованы кинетические закономерности реакции каталитического гидродесульфидирования дибензотиофена (ГДС ДБТ) на катализаторах гидроочистки, приготовленных традиционным способом - на основе растворимой соли никеля и гептамолибдата аммония ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и предлагаемым способом - на основе растворимой соли никеля и гетерополисиоединения никеля (IV) - нонамолибдоникелата (IV) аммония - ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Методом газовой хроматографии идентифицированы следующие продукты реакции ГДС ДБТ: бифенил (БФ), тетрагидродибензотиофен (тгДБТ), циклогексилбензол (ЦГБ) и дициклогексил (ДЦГ). Показано, что выход продуктов реакции зависит от природы предшественника активного компонента и времени контакта ДБТ с каталитической системой. Изучение кинетики реакции ГДС ДБТ показало, что БФ, тгДБТ, ЦГБ и ДЦГ образуются в параллельных и последовательных элементарных стадиях.

Представлена новая схема в виде совокупности элементарных стадий, объясняющая полученные экспериментальные данные. Схема включает стадии образования донорно-акцепторных связей с участием каталитически активных центров катализатора и исходного субстрата, а также элементарные стадии дальнейших превращений интермедиатов при участии молекулярного водорода с образованием конечных молекулярных продуктов.

Предложена кинетическая модель механизма реакции ГДС ДБТ. Проведен кинетический анализ данной схемы и теоретически получено математическое уравнение для описания кинетики расходования дибензотиофена в исследуемой реакции. Показано, что теоретическое уравнение адекватно описывает экспериментальные результаты с коэффициентом корреляции 0,95 - 0,98. Из линейной трансформации экспериментальных данных кинетических кривых в координатах теоретического уравнения вычислены значения констант скоростей расходования ДБТ, которые использованы в качестве объективного количественного критерия активности катализатора. Показано, что наиболее активны в реакции ГДС ДБТ катализаторы, приготовленные с использованием нонамолибдоникелата (IV) аммония по сравнению с образцами катализаторов, приготовленных традиционным способом.

Кинетический эксперимент показал, что гетерополисиоединения никеля на примере нонамолибдоникелата (IV) аммония являются эффективными прекурсорами при приготовлении катализаторов процесса ГДС ДБТ и могут быть успешно использованы при приготовлении современных высокоэффективных катализаторов гидроочистки в целях производства современных экологически чистых моторных топлив.

Ключевые слова: дибензотиофен, бифенил, тетрагидродибензотиофен, циклогексилбензол, дициклогексил, катализатор гидроочистки, нонамолибдоникелат (IV) аммония, кинетика реакции гидродесульфидирования дибензотиофена, схема процесса ГДС ДБТ в виде совокупности элементарных стадий, кинетическая модель и ее кинетический анализ

Для цитирования:

Борисов И.М., Нагиев Р.С., Бадикова А.Д., Сахибгареев С.Р., Султанова М.Р. Кинетика каталитического гидродесульфидирования дибензотиофена. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 54–61. DOI: 10.6060/rcj.2024683.9.

For citation:

Borisov I.M., Nagiev R.S., Badikova A.D., Sakhibgareyev S.R., Sultanova M.R. Kinetics of catalytic hydrodesulfidation of dibenzothiophene. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 54–61. DOI: 10.6060/rcj.2024683.9.

KINETICS OF CATALYTIC HYDRODESULFIDATION OF DIBENZOTHIOPHENE

I.M. Borisov, R.S. Nagiev, A.D. Badikova, S.R. Sakhibgareyev, M.R. Sultanova

Department of Physical and Organic Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, st. Kosmonavtov, 1, Ufa, Russian Federation, 450064

E-mail: borisovim@yandex.ru, nagiev.ramin@mail.ru, badikova_albina@mail.ru, samat.sax2014@yandex.ru, mr_0890@mail.ru

The kinetic patterns of the reaction of catalytic hydrodesulfidation of dibenzothiophene (HDS DBT) on hydrotreating catalysts prepared by the traditional method - based on a soluble nickel salt and ammonium heptamolybdate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and the proposed method - based on a soluble nickel salts and heteropolycompounds of nickel (IV) - ammonium nonamolybdonickelate (IV) - ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The following reaction products of HDS DBT were identified using gas chromatography: biphenyl (BP), tetrahydrodibenzothiophene (tgDBT), cyclohexylbenzene (CHB) and dicyclohexyl (DCH). It has been shown that the yield of reaction products depends on the nature of the precursor of the active component and the time of contact of DBT with the catalytic system. The study of the kinetics of the reaction of HDS DBT showed that BP, tgDBT, CGB and DCH are formed in parallel and sequential elementary stages.

A new scheme is presented in the form of a set of elementary stages that explains the experimental data obtained. The scheme includes the stages of the formation of donor-acceptor bonds with the participation of catalytically active centers of the catalyst and the initial substrate, as well as elementary stages of further transformations of intermediates with the participation of molecular hydrogen with the formation of final molecular products.

A kinetic model of the reaction mechanism of HDS DBT is proposed. A kinetic analysis of this scheme was carried out and a mathematical equation was theoretically obtained to describe the kinetics of dibenzothiophene consumption in the reaction under study. It is shown that the theoretical equation adequately describes the experimental results with a correlation coefficient of 0.95–0.98. From the linear transformation of the experimental data of kinetic curves in the coordinates of the theoretical equation, the values of the rate constants of DBT consumption were calculated, which were used as an objective quantitative criterion of catalyst activity. It has been shown that DBT catalysts prepared using ammonium nonamolybdonickelate (IV) are most active in the HDS reaction compared to samples of catalysts prepared by the traditional method.

The kinetic experiment showed that nickel heteropolycompounds, using the example of ammonium nonamolybdonickelate (IV), are effective precursors in the preparation of catalysts for the DBT HDS process and can be successfully used in the preparation of modern highly efficient hydrotreating catalysts for the production of modern environmentally friendly motor fuels.

Keywords: dibenzothiophene, biphenyl, tetrahydrodibenzothiophene, cyclohexylbenzene, dicyclohexyl, hydrotreating catalyst, ammonium nonamolybdonickelate (IV), kinetics of the dibenzothiophene hydrodesulfidation reaction, scheme of the DBT HDS process in the form of a set of elementary stages, kinetic model and its kinetic analysis

ВВЕДЕНИЕ

Наличие сераорганических соединений снижает качество нефтепродуктов, в частности, моторных топлив. Поэтому в настоящее время актуальны

научные исследования, направленные на поиск новых каталитических систем для процесса гидроdesульфидирования (ГДС) и установления механизма этого процесса. Высокую каталитическую активность показали гетерогенные каталитические

системы на основе соединений молибдена/вольфрама, никеля/кобальта, нанесенных на поверхность чистого или модифицированного оксида алюминия [1–3], особенно в случае применения гетерополисоединений никеля/кобальта. Эффективность таких катализаторов часто оценивают по степени конверсии дибензотиофена (ДБТ), как одного из наиболее сложно деструктируемых соединений в условиях процесса гидроочистки [4].

В научной литературе приведены различные схемы, описывающие механизм процесса ГДС сераорганических соединений [5–9]. Общим недостатком этих схем является отсутствие детального описания элементарных стадий, объясняющих динамику развития процесса ГДС сераорганических соединений во времени. В связи с этим, в настоящей работе изучены кинетические закономерности реакции гидросульфидирования дибензотиофена, которые использованы на основе кинетического анализа экспериментальных данных для обоснования механизма процесса ГДС в виде совокупности элементарных стадий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы четыре образца катализаторов гидроочистки, приготовленных традиционным способом - на основе растворимой соли никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (образцы $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,34$), $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,44$)) и предлагаемым способом - на основе растворимой соли никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гетерополисоединения никеля (IV) - нонамолибдоникелата (IV) аммония - $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (образцы $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,35$), $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,36$)). Нонамолибдоникелат (IV) аммония готовили на основании известной методики [10].

Сульфидные катализаторы получали из оксидных предшественников по методике, представленной в [11]. Порошок оксидной фракции катализаторов 0,25 - 0,50 мм высушивали при температуре 150 °С в течение 2 ч до полного удаления влаги из образца. Затем смешивали оксидный порошок с порошком SiC до общего объема 1 см³. Сульфидирование катализаторов проводили на лабораторной проточной установке в потоке $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ с объемным соотношением 20:80 при поэтапном подъеме температуры и выдержке при 385 °С в течение 5,5 ч.

Исследование кинетики реакции ГДС ДБТ (1100 ppm) проводили на лабораторной проточной установке с микрореактором объемом 1 см³ в рас-

творе н-гептана при следующих условиях: температура – 300 °С; давление – 4 МПа; $\text{H}_2/\text{сырье} = 650$ нл/л. Время контакта исходного сырья с катализатором изменяли путем варьирования объемной скорости подачи сырья при 3-7, 10 и 15 ч⁻¹. Эксперимент проводили до достижения стационарной концентрации ДБТ и продуктов реакции, которые использовали для построения кинетических кривых и кинетических расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Под действием приготовленных катализаторов происходит реакция ГДС ДБТ с убывающей во времени скоростью, при этом продуктами реакции являются бифенил (БФ), тетрагидродибензотиофен (тгДБТ), циклогексилбензол (ЦГБ) и дицилогексил (ДЦГ). Использование условия материального баланса показало, что идентифицированные соединения являются продуктами реакции ГДС ДБТ при применении всех четырех образцов катализаторов:

$$[\text{ДБТ}]_0 = [\text{ДБТ}]_t + [\text{БФ}]_t + [\text{ЦГБ}]_t + [\text{ДЦГ}]_t + [\text{тгДБТ}]_t \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что

$$\Delta[\text{ДБТ}]_t = [\text{ДБТ}]_0 - [\text{ДБТ}]_t = [\text{БФ}]_t + [\text{ЦГБ}]_t + [\text{ДЦГ}]_t + [\text{тгДБТ}]_t \quad (2)$$

$$\frac{[\text{БФ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{ЦГБ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{ДЦГ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{тгДБТ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} = 1 \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (3) показало, что сумма мольных долей исходного и конечных продуктов реакции равна единице в разные моменты времени для всех проведенных опытов (табл. 1-2).

Типичные кинетические кривые расходования ДБТ и накопления конечных продуктов реакции представлены на рис. 1.

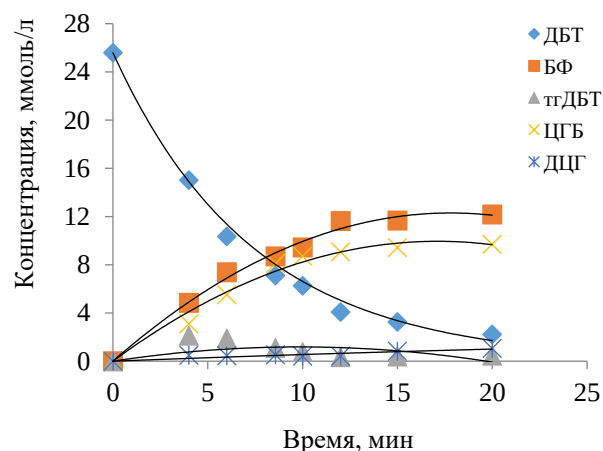


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расходования ДБТ и накопления БФ, ЦГБ, тгДБТ и ДЦГ в реакции ГДС ДБТ

T = 300 °C, P = 4 МПа и H₂/сырье = 650 нл/л на образце катализатора NiMo/γ-Al₂O₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0,36)

Таблица 1

Мольные доли продуктов реакции ГДС ДБТ под действием катализаторов на основе растворимой соли никеля и гептамолибдата аммония.

[ДБТ]₀ = 25,59 ммоль/л;

температура процесса – 300 °C;

давление процесса – 4 МПа; H₂/сырье = 650 нл/л

Время, мин	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0,34)			
	$\frac{[БФ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[тгДБТ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ЦГБ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ДЦГ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$
0	0	0	0	0
4,0	0,20	0,50	0,13	0,17
6,0	0,30	0,26	0,20	0,24
8,6	0,32	0,22	0,23	0,23
10,0	0,33	0,16	0,34	0,17
12,0	0,39	0,11	0,36	0,14
15,0	0,38	0,15	0,36	0,11
20,0	0,41	0,12	0,37	0,10
Время, мин	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0,44)			
	$\frac{[БФ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[тгДБТ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ЦГБ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ДЦГ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$
0	0	0	0	0
4,0	0,22	0,41	0,15	0,22
6,0	0,31	0,24	0,25	0,20
8,6	0,34	0,16	0,35	0,15
10,0	0,37	0,13	0,39	0,11
12,0	0,41	0,10	0,41	0,08
15,0	0,47	0,07	0,40	0,06
20,0	0,49	0,07	0,38	0,06

Таблица 2

Мольные доли продуктов реакции ГДС ДБТ под действием катализаторов на основе растворимой соли никеля и гетерополисоединения никеля (IV) - нонамолибдоникелата (IV) аммония. [ДБТ]₀ = 25,59 ммоль/л; температура процесса – 300 °C;

давление процесса – 4 МПа; H₂/сырье = 650 нл/л

Время, мин	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0,35)			
	$\frac{[БФ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[тгДБТ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ЦГБ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ДЦГ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$
0	0	0	0	0
4,0	0,41	0,21	0,29	0,09
6,0	0,48	0,13	0,33	0,06
8,6	0,58	0,02	0,37	0,03
10,0	0,57	0,02	0,37	0,04
12,0	0,58	0,03	0,35	0,04
15,0	0,59	0,03	0,34	0,04
20,0	0,59	0,03	0,34	0,04
Время, мин	NiMo/γ-Al ₂ O ₃ (Ni/(Ni+Mo) = 0,36)			
	$\frac{[БФ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[тгДБТ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ЦГБ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$	$\frac{[ДЦГ]_t}{\Delta[ДБТ]_t}$
0	0	0	0	0
4,0	0,46	0,46	0,46	0,46

6,0	0,48	0,48	0,48	0,48
8,6	0,47	0,47	0,47	0,47
10,0	0,49	0,49	0,49	0,49
12,0	0,54	0,54	0,54	0,54
15,0	0,52	0,52	0,52	0,52

Подобный вид имеют кинетические кривые, полученные также в опытах с другими образцами катализатора.

Авторы [12, 13] предлагают следующую схему реакции ГДС ДБТ:

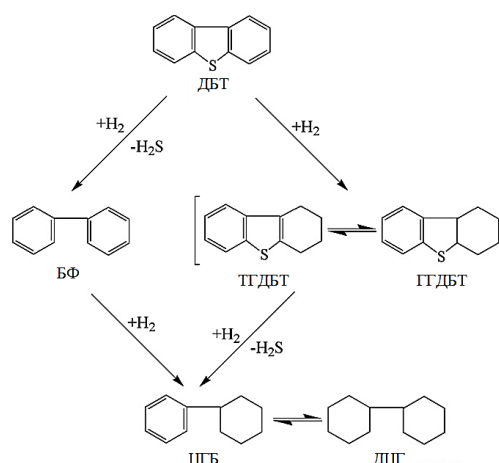


Схема 1. Маршруты реакции ГДС ДБТ

Согласно схемы 1, БФ и тгДБТ являются промежуточными продуктами, т.е. одновременно и образуются, и расходуются. Поэтому, согласно законам химической кинетики [14–16], на начальной стадии реакции доминирует стадия образования и возрастает концентрация промежуточного продукта до максимального значения, а затем начинает доминировать стадия расходования и концентрация начинает убывать. Иными словами, кинетическая кривая этих продуктов должна иметь максимум, что наблюдается в ходе нашего эксперимента для тгДБТ (незначительный максимум для кривой тгДБТ, очевидно, обусловлен высокими скоростями образования и расходования тгДБТ, что не позволяет тгДБТ накапливаться в системе), но не наблюдается для БФ. Основными продуктами согласно данной схемы должны быть ЦГБ и ДЦГ, что не соответствует данным табл. 1 и 2. Кинетические кривые ЦГБ и ДЦГ как конечных продуктов последовательных реакций должны быть S-образными, что не согласуется с рис. 1.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что конкретное значение мольной доли БФ, тгДБТ, ЦГБ и ДЦГ зависит от природы предшественника активного

компонента и времени контакта ДБТ с катализатором. Однако сумма мольных долей БФ и тгДБТ сохраняется постоянной по ходу реакции для всех исследованных систем. Аналогично, сумму мольных долей ЦГБ и ДЦГ в пределах ошибки эксперимента можно принять постоянной по ходу реакции. Это свидетельствует о том, что БФ и тгДБТ образуются параллельно из одного и того же предшественника. Также ЦГБ и ДЦГ имеют один и тот же исходный интермедиат. Согласно литературным данным [17–21] процесс каталитического ГДС ДБТ может протекать по двум маршрутам: по маршруту прямого удаления серы и по маршруту гидрирования одного из ароматических колец. Ниже приведены предполагаемые нами механизмы каталитического превращения ДБТ по маршруту прямого удаления серы (схема 2) и по маршруту гидрирования одного из ароматических колец (схема 3), полученные на основании анализа результатов кинетического эксперимента (табл. 1, 2 и рис. 1) и литературных данных [17–22].

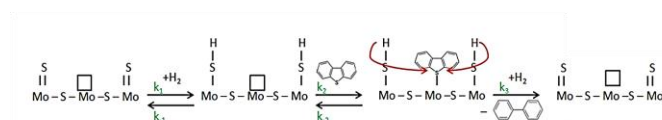


Схема 2. Предполагаемый механизм превращения ДБТ на катализаторе гидроочистки по маршруту прямого удаления серы

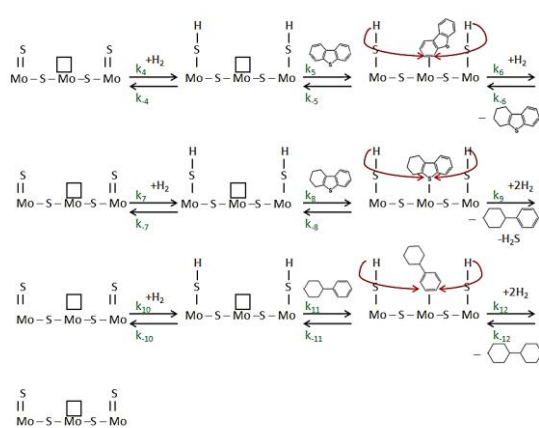


Схема 3. Предполагаемый механизм превращения ДБТ на катализаторе гидроочистки по маршруту гидрирования одного из ароматических колец

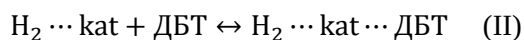
Согласно схеме 2 БФ должен накапливаться с убывающей во времени скоростью, и вид кинетической кривой будет как на рис. 1. На схеме 3 тгДБТ и ЦГБ выступают промежуточными продуктами и поэтому их кинетические кривые должны иметь максимум. Действительно, максимум наблюдается на кинетической кривой тгДБТ, вследствие изме-

нения во времени соотношения скоростей образования тгДБТ из ДБТ и его расходования с образованием ЦГБ. Так как ЦГБ образуется в необратимой стадии с константой скорости k_9 из тгДБТ, но расходуется в обратимой стадии и находится в равновесии с ДЦГ, на кинетической кривой ЦГБ экспериментально не проявляется максимум.

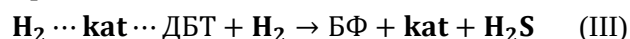
Элементарные стадии схем 2 и 3 можно представить в виде следующей кинетической модели. Сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$:



Затем комплекс (I) участвует в процессе обратимой адсорбции ДБТ с константой равновесия $K_2 = k_2/k_{-2}$:



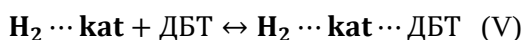
Наконец, при необратимом разложении комплекса (II) образуется БФ, H_2S и происходит регенерация активного центра катализатора с константой скорости k_3 :



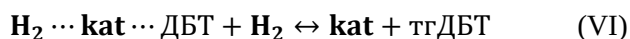
Параллельно с реакцией ГДС ДБТ по маршруту гидрогенолиза связей С-S протекает реакция ГДС ДБТ по маршруту гидрирования одного из ароматических колец с образованием тгДБТ, ЦГБ и ДЦГ. Вначале молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_4 = k_4/k_{-4}$:



Затем комплекс (IV) участвует в процессе обратимой адсорбции ДБТ с константой равновесия $K_5 = k_5/k_{-5}$:



Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (V) обратимо десорбируется тгДБТ и происходит регенерация активного центра катализатора с константой равновесия $K_6 = k_6/k_{-6}$:

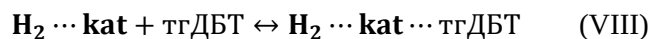


Образовавшийся тгДБТ далее переходит в ЦГБ по схеме, описанной ниже.

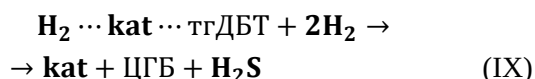
Сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_7 = k_7/k_{-7}$:



Затем комплекс (VII) участвует в процессе обратимой адсорбции тГДБТ с константой равновесия $K_8 = k_8/k_{-8}$:



Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (VIII) необратимо десорбируются ЦГБ, H_2S и происходит регенерация активного центра катализатора с константой скорости k_9 :

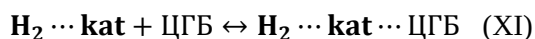


Образовавшийся ЦГБ находится в равновесии ДЦГ по схеме, описанной ниже.

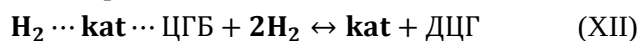
Сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_{10} = k_{10}/k_{-10}$:



Затем комплекс (X) участвует в процессе обратимой адсорбции ЦГБ с константой равновесия $K_{11} = k_{11}/k_{-11}$:



Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (XI) обратимо десорбируются ЦГБ и происходит регенерация активного центра катализатора с константой равновесия $K_{12} = k_{12}/k_{-12}$:



Опираясь на данные табл. 1-2, можно сделать вывод, что ДЦГ образуется с низкой концентрацией вследствие малой скорости стадий (X) – (XII). Из этого следует, что скорость расходования ДБТ можно принять как сумму скоростей образования основных продуктов реакции – БФ и ЦГБ:

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = \frac{d[\text{БФ}]}{dt} + \frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} \quad (4)$$

Наиболее вероятной лимитирующей стадией образования БФ выступает стадия (III) с константой скорости k_3 и поэтому:

$$\frac{d[\text{БФ}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] \quad (5)$$

В свою очередь, $[\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]$ зависит от состояний равновесия стадий (I), (II) и концентраций промежуточных комплексов:

$$K_2 = \frac{[\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][\text{ДБТ}]}$$

$$[\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] = K_2 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}, [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (7)$$

С учетом уравнений (6) и (7) уравнение (5)

можно представить, как:

$$\frac{d[\text{БФ}]}{dt} = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \quad (8)$$

По нашему мнению, образование ЦГБ лимитируется стадией (IX), и тогда:

$$\frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} = k_9 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{тГДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 \quad (9)$$

С учетом концентраций комплексов в равновесных стадиях (IV) – (VIII) получаем:

$$\begin{aligned} K_8 &= \frac{[\text{тГДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][\text{тГДБТ}]}, \\ [\text{тГДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] &= \\ &= K_8 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{тГДБТ}] \end{aligned} \quad (10)$$

$$K_7 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}, [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} K_6 &= \frac{[\text{kat}][\text{тГДБТ}]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}][\text{H}_2]}, [\text{kat}] \cdot [\text{тГДБТ}] = \\ &= K_6 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} K_5 &= \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][\text{ДБТ}]}, [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}] = \\ &= K_5 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \end{aligned} \quad (13)$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}, [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_4 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} &= k_9 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{тГДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 = \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{тГДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 = \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{тГДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 = \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}] \cdot \\ &\cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^2 = k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot \\ &\cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^2 = \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \cdot \\ &\cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^2 = k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot \\ &\cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^5 \end{aligned} \quad (15)$$

Полученные уравнения (8) и (15) дают:

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} &= k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] + \\ &+ k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot \\ &\cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^5 = (k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot \\ &\cdot [\text{kat}] + k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot \\ &\cdot [\text{kat}] \cdot [\text{H}_2]^5) \cdot [\text{ДБТ}] \end{aligned} \quad (16)$$

В ходе проведения эксперимента использовался большой избыток водорода, поэтому расходом водорода в пределах ошибки эксперимента можно пренебречь. Следовательно, в уравнении (16) концентрацию водорода можно принять

постоянной. Постоянна также концентрация катализатора. Тогда имеем:

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = (k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [H_2]^2 \cdot [kat] + k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [kat] \cdot [H_2]^5) \cdot [\text{ДБТ}] = k_{\text{эф}} \cdot [\text{ДБТ}] \quad (17)$$

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot [\text{ДБТ}] \quad (18)$$

После алгебраических преобразований и интегрирования уравнения (18) в пределах от $[\text{ДБТ}]_0$ до $[\text{ДБТ}]_t$ и от 0 до t имеем:

$$\int_{[\text{ДБТ}]_0}^{[\text{ДБТ}]_t} \frac{d[\text{ДБТ}]}{[\text{ДБТ}]} = - \int_0^t k_{\text{эф}} dt$$

$$\ln[\text{ДБТ}]_t = \ln[\text{ДБТ}]_0 - k_{\text{эф}} \cdot t \quad (19)$$

Обработка полученных экспериментально кинетических кривых расходования ДБТ в координатах уравнения (19) дает линейную зависимость $\ln[\text{ДБТ}]_t = f(t)$ с высоким коэффициентом корреляции (рис. 2).

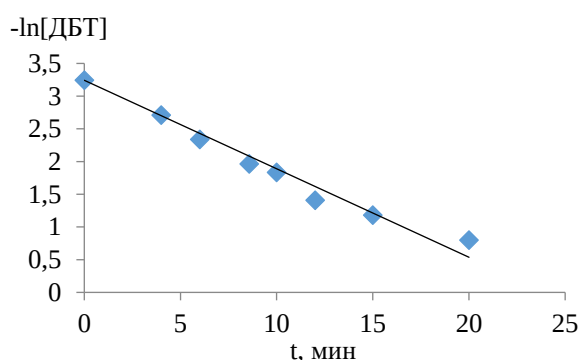


Рис. 2. Линейаризация кинетической кривой расходования ДБТ в координатах уравнения (6).
 $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{ МПа}$; $H_2/\text{сырье} = 650\text{ нл/л}$; катализатор $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0,36$)

Линейаризация экспериментальных кинетических кривых расходования ДБТ в координатах теоретически полученного уравнения (19) с коэффициентом корреляции $R = 0,95 - 0,98$ позволяет заключить, что предлагаемая кинетическая модель адекватно описывает процесс каталитического ГДС ДБТ. По тангенсу угла наклона линейных трансформаций кинетических кривых вычислены значения эффективных констант расходования ДБТ (табл. 3).

Для вычисления констант скоростей использован весь массив экспериментальных данных, и поэтому они представляют объективный критерий реакционной способности использованных катализаторов в процессе ГДС ДБТ. Значения

констант скоростей более информативны и объективны по сравнению с обычно применяемым критерием активности катализатора в виде конверсии исходного субстрата, учитывающем лишь начальное и конечное содержание сырья. При этом выбор конечной точки зависит от глубины процесса, который определяется субъективно экспериментатором.

Данные табл. 3 свидетельствуют, что наиболее активны катализаторы, полученные с использованием растворимой соли никеля и гетерополисоединения никеля (IV) - нонамолибдоникелата (IV) аммония - по сравнению с образцами катализаторов, приготовленных традиционным способом. Следовательно, нонамолибдоникелат (IV) аммония может быть использован в качестве прекурсора при приготовлении высокоэффективных катализаторов гидроочистки в целях получения современных экологически чистых моторных топлив.

Таблица 3

Константы скорости расходования ДБТ в реакционных системах с разными катализаторами. $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $P = 4\text{ МПа}$; $H_2/\text{сырье} = 650\text{ нл/л}$

Катализатор	$K_{\text{эксп}}, \text{мин}^{-1}$
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0,34$)	$0,057 \pm 0,005$
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0,44$)	$0,069 \pm 0,004$
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0,35$)	$0,115 \pm 0,008$
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0,36$)	$0,135 \pm 0,007$

ВЫВОДЫ

1. С использованием кинетического метода показано, что БФ и тгДБТ образуются из ДБТ в параллельных маршрутах, ЦГБ и ДЦГ образуются из тгДБТ в последовательных маршрутах каталитической реакции ГДС ДБТ.

2. Основными продуктами реакции ГДС ДБТ являются БФ и ЦГБ.

3. Полученные результаты кинетического эксперимента интерпретированы на основе схемы в виде совокупности элементарных стадий и кинетической модели процесса ГДС ДБТ, а также на основе проведенного кинетического анализа модели исследованной реакции.

На основании математической обработки экспериментальных данных определены эффективные константы скорости реакции ГДС ДБТ на всех образцах катализаторов и выявлена высокая активность образцов катализаторов, приготовленных на основе растворимой соли никеля и гетеро-

полисоединения никеля (IV) - нонамолибдоникилата (IV) аммония - по сравнению с образцами катализаторов, приготовленных традиционным способом.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Zhen H., Xueyan J., Shi D., Yuanbing X., Hong N. *Alexandria Engineering Journal*. 2023. V. 70. P. 719–734. DOI: 10.1016/j.aej.2023.02.036.
2. Kazakova M.A., Vatutina Y.V., Selyutin A.G., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov M.O. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 328. 122475. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.122475.
3. Rasrendra C.B., Maulidanti E.G., Darlismawantani S.E.P., Nurdini N., Rustyawan W., Subagjo, Kadja G.T.M. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2023. V. 8. 100427. DOI: 10.1016/j.cscee.2023.100427.
4. He S.S., Huang T.T., Chen Ch., Fan Y. *Petroleum Science*. 2023. V. 20. N 6. P. 3875–3886. DOI: 10.1016/j.petsci.2023.08.002.
5. Nascimento I.G., Locatel W.R., Magalhaes B.C., Travalloni L., Zotin J.L., Silva M.A.P. *Catalysis Today*. 2021. V. 381. P. 200–208. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.013.
6. Mello M.D., Braggio F.A., Magalhaes B.C., Zotin J.L., Silva M.A.P. *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 177. P. 66–74. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.010.
7. Rabarihoela-Rakotovo V., Brunet S., Perot G., Diehl F. *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 306. P. 34–44. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.03.029.
8. Egorova M., Prins R. *Journal of Catalysis*. 2004. V. 225. N 2. P. 417–427. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.05.002.
9. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. *Catalysis Today*. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.05.011.
10. Ni E., Uematsu S., Tsukada T., Sonoyama N. *Solid State Ionics*. 2016. V. 285. P. 83–90. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.07.012.
11. Нагиев Р.С., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В., Чернов Е.Б., Виссер Е.Е. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2017. № 12. С. 12–18. Nagiev R.S., Vodyankina O.V., Mamontov G.V., Chernov Ye.B., Visser Ye.Ye. *Oxide precursors for hydrotreating catalysts with a bimodal pore distribution, prepared on the basis of a heteropolycompound with the composition (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]. *Oil refining and petrochemicals*. 2017. N 12. P. 12–18. (in Russian).*
12. Houalla M., Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H., Gates B.C. *AIChE Journal*. 1978. V. 24. I. 6. P. 1015–1021. DOI: 10.1002/aic.690240611.
13. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. *Journal of Catalysis*. 1997. V. 170. N 1. P. 29–36. DOI: 10.1006/jcat.1997.1732.
14. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. *Химическая кинетика. Учебник для вузов*. М.: Химия. 2000. 568 с. Denisov Ye.T., Sarkisov O.M., Likhtenshteyn G.I. *Chemical kinetics. Textbook for universities*. M.: Chemistry. 2000. 568 p. (in Russian).
15. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004. 277 с. Purmal A.P. A, B, C... *chemical kinetics*. M.: ICC "Akademkniga". 2004. 277 p. (in Russian).
16. Борисов И.М. *Введение в физическую химию: учебник для вузов*. Санкт-Петербург: Лань. 2023. 216 с. Borisov I.M. *Introduction to physical chemistry: a textbook for universities*. St. Petersburg: Lan. 2023. 216 p. (in Russian).
17. Xiao C.K., Zou Y.T., Li D.Z., Wang E.H., Wang A.C., Gao D.W., Duan A.J., Zheng P., Wang X.L. *Petroleum Science*. 2023. V. 20. N 4. P. 2521–2530. DOI: 10.1016/j.petsci.2023.07.004.
18. Cervantes J.A.M., Huirache-Acuna R., Diaz de Leon J.N., Fuentes Moyado S., Paraguay-Delgado F., Berhault G., Alonso-Nunez G. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 309. 110574. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110574.
19. Huirache-Acuna R., Perez-Ayala E., Cervantes-Gaxiola M.E., Alonso-Nunez G., Zepeda T.A., Rivera-Munoz E.M., Pawelec B. *Catalysis Communications*. 2021. V. 148. 106162. DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106162.
20. Lopez-Mendoza M.A., Nava R., Millan-Malo B., Peza-Ledesma C., Huirache-Acuna R., Morales-Ortuno J.C., Guevara-Martinez S.J., Diaz de Leon J.N., Rivera-Munoz E.M. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2023. V. 14. 100454. DOI: 10.1016/j.cej.2023.100454.
21. Lewandowski M., Szymanska-Kolasa A., Sayag C., Beaunier P., Djega-Mariadassou G. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 144. P. 750–759 DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.011.
22. Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I. *Advances in Catalysis*. 1998. V. 42. P. 345–471. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60631-8.

Поступила в редакцию (Received) 12.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024