

## О МЕХАНИЗМЕ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ГИДРОКОНВЕРСИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА MoS<sub>2</sub>

© Х. М. Кадиев, А. М. Гюльмалиев, М. Х. Кадиева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 9 августа 2020 г.

После доработки 29 декабря 2020 г.

Принята к публикации 15 февраля 2021 г.

*Обсуждаются практические и теоретические аспекты превращения серосодержащих компонентов при гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в присутствии каталитических систем на основе наноразмерного MoS<sub>2</sub>. Термодинамическим расчетом температурных зависимостей равновесного состава продуктов реакций гидрирования серосодержащих соединений установлено, что в широком температурном интервале наиболее устойчивым продуктом является тиофен. Квантово-химическими методами показано, что при хемосорбции молекулы водорода на валентно-ненасыщенных атомах Mo происходит разрыв связи H—H, миграция атомов H к другим валентно-ненасыщенным атомам Mo, а также к атомам S. Исследование взаимодействия молекулы H<sub>2</sub>S с кластерами Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> показало, что хемосорбция H<sub>2</sub>S происходит на валентно-ненасыщенных атомах Mo с последующим отрывом и миграцией атомов H по поверхности кластера и выполнением ненасыщенным атомом S роли донора — переносчика водорода. Показано, что серосодержащие соединения (меркаптаны, тиофен и дибензотиофен) также через атомы S хемосорбируются на валентно-ненасыщенных атомах Mo, расположенных на гранях кластеров MoS<sub>2</sub>.*

**Ключевые слова:** гидроконверсия; дисульфид молибдена; хемосорбция; гидрогенолиз; десульфуризация; метод функционала электронной плотности DFT b3lyp; переходное состояние; поверхность потенциальной энергии

DOI: 10.31857/S0044461821040125

В результате роста спроса на энергоносители и истощения запасов нефти в переработку все больше вовлекаются тяжелые нефти [1]. Для улучшения качества товарных нефтепродуктов применяются гидрогенизационные процессы, в ходе которых удаляются S-, N- и O-содержащие соединения, одновременно протекают реакции гидрогенолиза насыщенных и гидрирования ненасыщенных соединений, а также десульфуризации [2–6], в связи с чем большое внимание уделяется разработке новых каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов

для десульфуризации тяжелого сырья. К настоящему времени изучено большое количество катализаторов десульфуризации на основе сульфидов металлов Co, Ni, Mo на твердых носителях, эффективность которых оценивается в реакциях превращения модельных серосодержащих соединений. Некоторые из этих катализаторов успешно применяются в промышленных процессах [4]. В работах [2–5] обсуждается синтез наноразмерных частиц MoS<sub>2</sub> и их применение в каталитической гидроконверсии и десульфуризации тяжелого сырья. Однако, как отмечено в работе

[6], в настоящее время остаются малоизученными природа активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, в частности  $\text{MoS}_2$ , механизм активации молекулы  $\text{H}_2$  на активных центрах катализаторов, а также механизм реакции превращения серосодержащих компонентов сырья.

Квантово-химические исследования реакций удаления серы, катализируемых наноразмерными частицами  $\text{MoS}_2$ , стабилизированными в углеводородной среде без традиционного твердого носителя, позволят установить энергетические характеристики элементарных актов реакций, протекающих на активных центрах катализатора, и способствуют дальнейшему развитию методов получения и эффективного применения каталитических систем гидроочистки.

Цель работы — экспериментальная оценка активности катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) в процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, оценка термодинамической стабильности модельных серосодержащих соединений в условиях гидроконверсии и теоретический анализ механизма гидрирования модельных серосодержащих соединений.

### Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты выполнены с применением метода функционала электронной плотности DFT  $b3lyp$  с использованием базисного набора DGDZVP [7]. Энергетические характеристики атомов и молекул оценивали по полной электронной энергии с учетом энергии нулевых колебаний  $E_0$ . Проведен расчет энергии минимумов и седловых точек на поверхности потенциальной энергии и сечений поверхности потенциальной энергии по координате реакций.

Потенциальные поверхности энергии взаимодействия молекул  $M$  с кластерами  $\text{MoS}_2$  строили с оптимизацией геометрических параметров комплекса  $M + \text{кластер MoS}_2$ . Положение переходного состояния между двумя минимумами на поверхности потенциальной энергии определяли с применением методов линейного синхронного транзита (TS) и квадратичного синхронного транзита (QST2, QST3)\* по наличию только одного мнимого собственного значения матрицы Гессе\*\*. Путем поиска внутренней координаты реакции (метод IRC) определяли путь реакции,

\* Бутырская Е. В., Нечаева Л. С. Компьютерная химия. Воронеж: Издат.-полиграф. центр Воронеж. гос. ун-та, 2011. С. 23.

\*\* Цирельсон В. Г. Квантовая химия молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 30–33.

соединяющий два минимума энергии на поверхности потенциальной энергии.

Области термодинамической устойчивости модельных серосодержащих структур различной природы оценивали с применением программного пакета HSC Chemistry 6.\*\*\*

В исследованиях реакции удаления серы в процессе гидроконверсии использовали результаты гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья на пилотной установке, описанной в работе [3]. Опыты по гидроконверсии проводили при  $P = 7$  МПа,  $T = 445^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$  нл/л как в присутствии наноразмерного катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) концентрацией 0.05 мас% (в расчете на Mo), так и в его отсутствие. Катализатор получали *in situ* из водного раствора прекурсора катализатора  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (х.ч., ООО «Компания Лабтех»). Исследованные образцы гудрона были отобраны на разных нефтеперерабатывающих заводах и различались по физико-химическим свойствам и составу, в частности по содержанию серы, смол и асфальтенов (табл. 1).

Для уменьшения влияния глубины превращения сырья на степень удаления серы в процессе гидроконверсии исследования активности катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) в процессе десульфуризации проводили при конверсии фракции сырья, выкипающей выше  $520^\circ\text{C}$  (далее фракция  $520^\circ\text{C}+$ ), за проход равной 56–58%. Фракционный состав сырья и продуктов реакции определяли по ГОСТ 11011–85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2». Содержание серы определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Спектроскан S (ООО «НПО «СПЕКТРОН»). Групповой состав сырья определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением и разделением на лабораторном жидкостном хроматографе Градиент-М (АО «ИНХП»).

Количество серы, удаленной из широкой фракции продуктов (гидрогенизатов) и дистиллятных фракций ( $\text{НК}-180^\circ\text{C}$ ,  $180-350^\circ\text{C}$ ) в ходе каталитической гидроконверсии ( $\Delta S$ , %), вычисляли по формуле

$$\Delta S = \frac{(S_0 - S_{\text{Mo}})}{S_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $S_0$  — содержание серы (мас%) в гидрогенизатах и дистиллятных фракциях, полученных в опытах без катализатора,  $S_{\text{Mo}}$  — содержание серы (мас%) в ги-

\*\*\* URL: <http://www.hsc-chemistry.net/> сайт программного пакета HSC Chemistry, 2020 (дата обращения: 10.08.2020).

**Таблица 1**  
Свойства сырья гидроконверсии

Показатель	Гудрон 1	Гудрон 2	Гудрон 3
Плотность сырья, кг·м <sup>-3</sup>	1013	1003	991
Содержание фр. >520°C, мас%	84.9	83.4	85.6
Содержание серы, мас%	3.3	3.5	2.9
Содержание смол, мас%	29.1	30.4	26.4
Содержание асфальтенов, мас%	10.9	13.4	4.7
Вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	365	394	466

дрогенизатах и дистиллятных фракциях, полученных в опытах в присутствии катализатора.

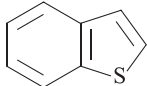



### Обсуждение результатов

Реакционная способность сераорганических соединений в процессе десульфуризации в присутствии традиционных алюмоникель-молибденовых катализаторов уменьшается в следующей последовательности: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ~ ~ тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [7, 8]. Представляет интерес рассмотреть ре-

акционную способность типичных серосодержащих соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофен, тиофан, тиазол, бензотиофан, дибензотиофен, в реакциях гидрирования в условиях, близких к условиям процесса гидроконверсии, т. е. при температуре  $T = 420^\circ\text{C}$  и давлении  $P = 7$  МПа. Перечень исходных серосодержащих соединений и продуктов реакций гидрирования серосодержащих соединений, а также их начальное количество  $C_0$  приведены в табл. 2.

Термодинамические расчеты при давлении в зоне реакции 7 МПа показали, что единственным серо-

**Таблица 2**  
Модельные серосодержащие соединения различного класса

Соединение	$C_0$ , моль	Соединение	$C_0$ , моль
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	H <sub>2</sub>	20*
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	H <sub>2</sub> S	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	S <sub>2</sub>	0
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>4</sub>	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1		0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S—SCH <sub>3</sub>	1		

\* Исходное число молей H<sub>2</sub> принято  $C_0 = 20$  моль, чтобы обеспечить избыток водорода для протекания реакции деструктивного гидрирования.

**Таблица 3**  
Результаты гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья

Показатель	Гудрон 1			Гудрон 2			Гудрон 3		
	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$
Катализатор	—	MoS <sub>2</sub>	—	—	MoS <sub>2</sub>	—	—	MoS <sub>2</sub>	—
Температура, °C	445	445	445	445	445	445	445	445	445
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
Конверсия фракции 520°C+, мас%	60.2	56.7	65.1	58.4	69.6	56.2			
Содержание серы в продуктах, мас%:									
Гидрогенизат	3.28	2.12	35	3.59	2.57	28	2.37	2.11	11
Фракция НК–180°C	1.26	1.01	20	1.02	0.75	26	0.95	0.63	33
Фракция 180–350°C	2.74	1.97	28	2.21	1.89	14	2.1	1.88	10

содержащим органическим соединением, которое присутствует в равновесной системе в небольшом количестве практически во всем интервале температур, является тиофен (рис. 1). Этот вывод согласуется со сложившимся мнением, что среди серосодержащих соединений в нефтях наиболее устойчивыми являются тиофен и его производные [9]. Следует ожидать, что в условиях гидроконверсии полное удаление серы не представляется возможным, о чем свидетельствуют результаты гидроконверсии образцов тяжелого нефтяного сырья на пилотной установке (табл. 3).

Введение катализатора позволяет снизить содержание серы в продуктах гидроконверсии (табл. 3). Кроме того, в условиях каталитической гидроконверсии в присутствии наноразмерного MoS<sub>2</sub> степень удаления серы из гидрогенизата и фракции 180–350°C снижается вместе со снижением плотности и повышением вязкости исходного сырья (табл. 1). Степень удаления серы из фракции НК–180°C при этом растет,

что может быть обусловлено отсутствием термостабильных серосодержащих компонентов в составе фракции НК–180°C. Характер изменения степени удаления серы, наблюдаемый для фракций продуктов гидроконверсии сырья с разными характеристиками, позволяет предположить, что устойчивые в условиях гидроконверсии моно- и полициклические гомологи тиофена концентрируются преимущественно в высококипящих фракциях продуктов гидроконверсии. Таким образом, состав сырья и присутствие катализатора влияют в целом на эффективность процесса гидроконверсии, важной частью которого является превращение серосодержащих компонентов.

Нами был проведен анализ взаимодействия молекулы водорода H<sub>2</sub> с кластером MoS<sub>2</sub>. Согласно литературным данным [10, 11], атомы Mo в кластерах MoS<sub>2</sub> гексагональной и ромбоэдрической кристаллических структур окружены шестью атомами S в тригонально-призматической (2H) и октаэдрической координации (1T). Активными центрами в каталитических реакциях являются координационно-ненасыщенные атомы Mo, расположенные на ребрах кристаллической структуры. Различия в кристаллических структурах 2H и 1T обуславливают различия их электронной структуры (рис. 2). В колебательном спектре 2H-структуры присутствует мнимая частота, свидетельствующая о том, что минимум энергии кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> не найден, так как кластер с точечной симметрией C<sub>3h</sub> имеет вырожденную волновую функцию и, согласно эффекту Яна–Теллера, неустойчив.\* После хемосорбции H<sub>2</sub> комплекс [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] переходит в устойчивое состояние, и система характеризуется минимумом электронной энергии [12].

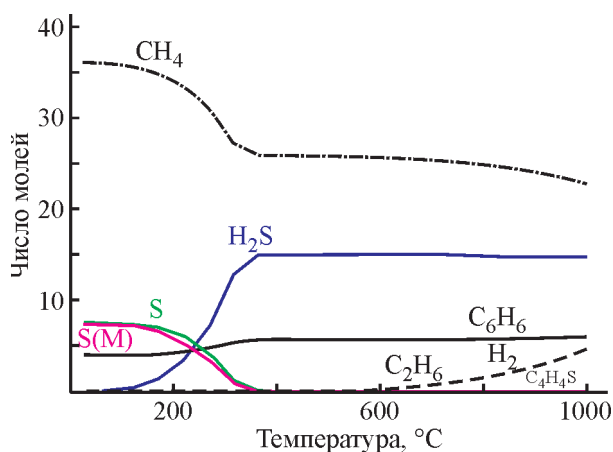


Рис. 1. Равновесный состав продуктов гидрирования модельных серосодержащих соединений.  
S(M) — моноклинная сера, S — ромбическая сера.

\* Цирельсон В. Г. Квантовая химия молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 330.

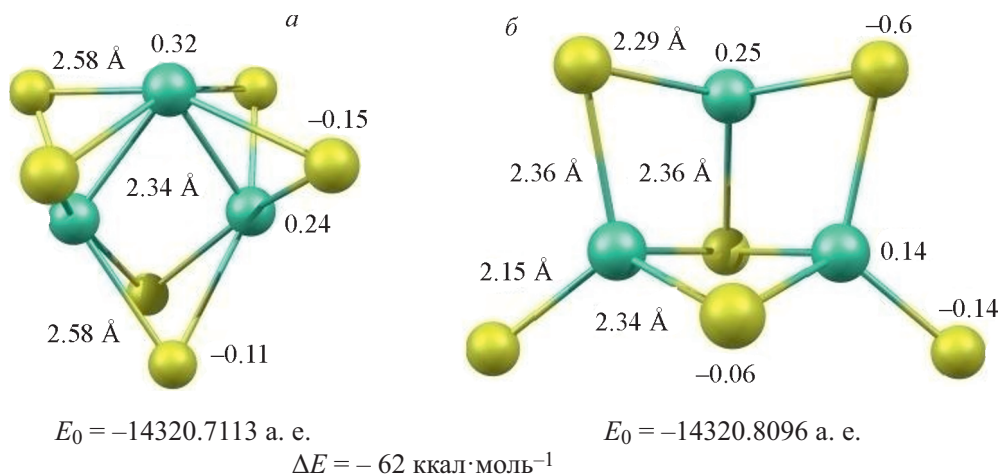
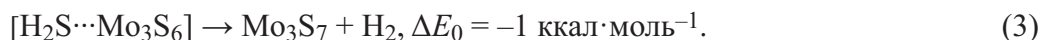
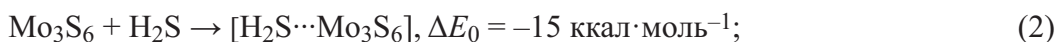
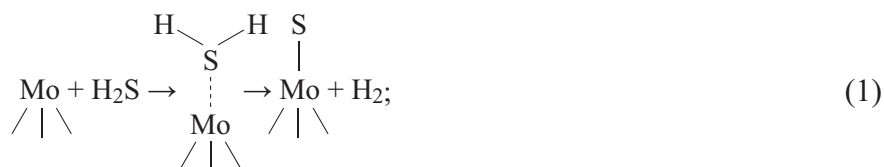


Рис. 2. Малликовские заряды на атомах и длины связей кластеров Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> кристаллических модификаций MoS<sub>2</sub> типа 2H (а) и 1Т (б).

Рассмотрим в качестве модельных кластеров с разными размерами кластеры Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>. После присоединения H<sub>2</sub> к кластеру Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> 2H-модификации система [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] не имеет вырожденных электронных уровней (симметрию C<sub>3h</sub>), и при оптимизации структуры комплекса полная энергия системы снижается до минимума. В случае 1Т-модификации кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> комплекс с H<sub>2</sub> энергетически намного более устойчив, чем в случае 2H-модификации кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (рис. 3). Существенно то, что сначала молекула H<sub>2</sub> с разрывом связи Н—Н координируется координационно-ненасыщенными атомами Мо, а затем, благодаря низким значениям энергии перехода между минимумами энергии, возможна миграция атомов Н к другим атомам Мо и атомам S (рис. 3). Следовательно, в кристаллической решетке кластеров MoS<sub>2</sub> валентно-ненасыщенные атомы Мо, расположенные на ребрах, играют роль «активного центра». Возможность миграции атомов Н по

поверхностным атомам кристаллической решетки кластера MoS<sub>2</sub> после их хемосорбции на атоме Мо подтверждается существованием минимумов электронной энергии комплексов и низкими значениями энергии переходного состояния между локальными минимумами, показывающими, что структуры, соответствующие этим минимумам, могут легко переходить друг в друга.

При изучении взаимодействия H<sub>2</sub>S с кластером Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> рассмотрены схемы реакций (1)–(3). Стадии образования комплекса [H<sub>2</sub>S⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] (2) и его разрушения на продукты Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> + H<sub>2</sub> (3) являются экзотермическими. Следовательно, H<sub>2</sub>S в присутствии MoS<sub>2</sub> становится донором водорода, атом S входит в координационную сферу валентно-ненасыщенного атома Мо, находящегося на грани кластера, а атомы Н могут участвовать в реакциях гидрирования или образовывать молекулу H<sub>2</sub>.



Энергия активации реакции H<sub>2</sub>S с кластером Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> составляет 13 ккал·моль<sup>-1</sup>, энергия хемосорбции H<sub>2</sub>S на Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> — 15 ккал·моль<sup>-1</sup>, а энергетический барьер реакции разложения комплекса [H<sub>2</sub>S⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] на продукты Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> и H<sub>2</sub> составляет 51 ккал·моль<sup>-1</sup>. Барьер обратной реакции — присо-

единения водорода с образованием хемосорбированного на кластере H<sub>2</sub>S — составляет 51 ккал·моль<sup>-1</sup> (рис. 4, табл. 4). Следовательно, хемосорбированный H<sub>2</sub>S на кластере Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> практически в равной степени является донором и акцептором водорода.

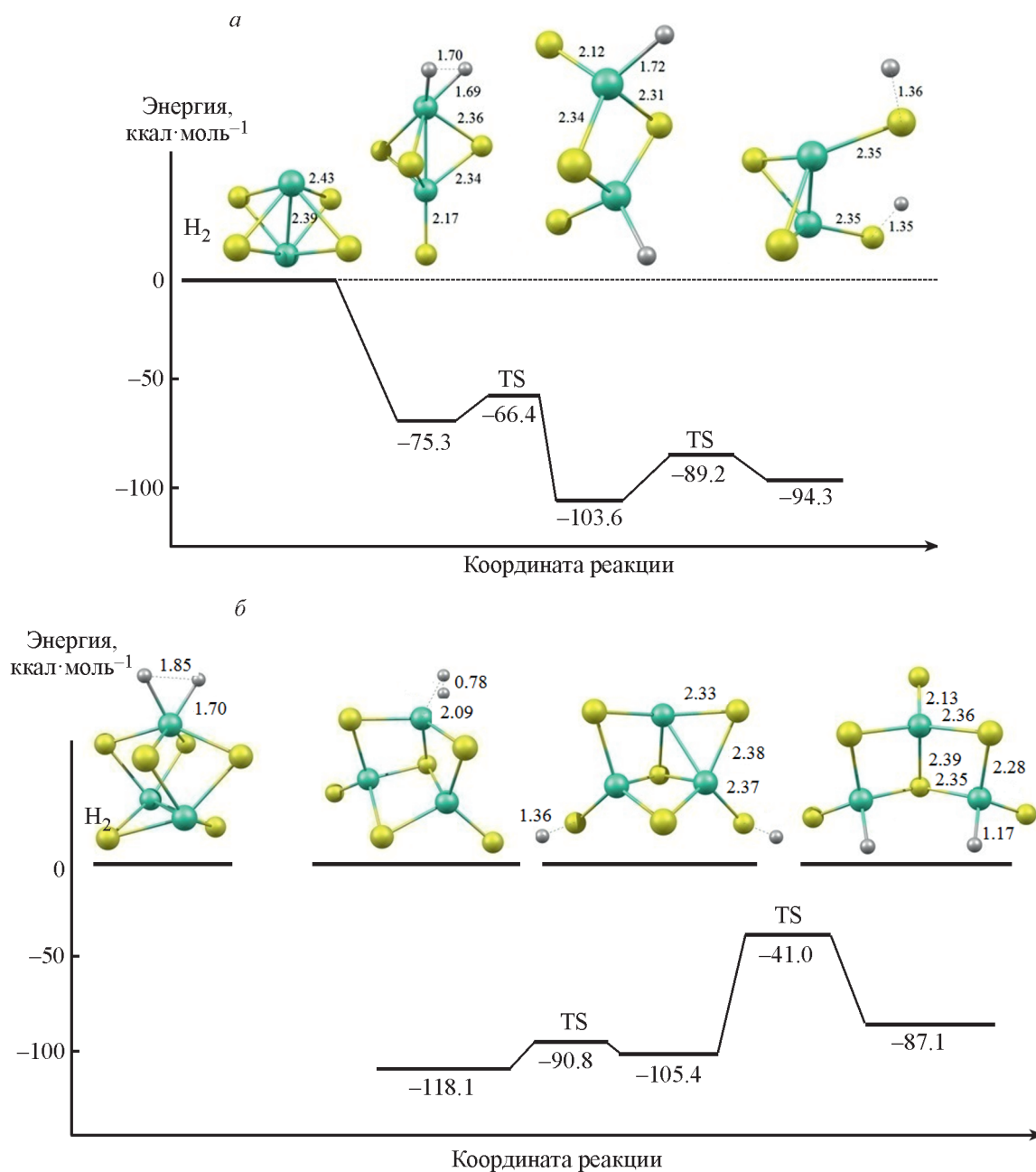


Рис. 3. Энергии некоторых локальных минимумов и переходных состояний между ними на поверхности потенциальной энергии взаимодействия в комплексах  $[H_2 \cdots Mo_2S_4]$  (а) и  $[H_2 \cdots Mo_3S_6]$  (б).

Таблица 4

Энергия  $\Delta E_0$  процесса отрыва атома водорода от сероводорода\*

Молекула	$E_0$ , а. е.	Реакция	$\Delta E_0$ , ** ккал·моль <sup>-1</sup>
H	-0.5005	$H_2S = SH^\bullet + H$	85
$H_2$	-1.1660	$H_2S = S + H_2$	101
$SH^\bullet$	-398.7078	$[H_2S \cdots Mo_3S_6] = [Mo_3S_7H]^\bullet + H$	39
$H_2S$	-399.3443	$[H_2S \cdots Mo_3S_6] = Mo_3S_7 + H_2$	-1

\*  $E_0(S) = -398.0179$  а. е.,  $E_0(Mo_3S_7) = -14720.1783$  а. е.,  $E_0(Mo_3S_7H^\bullet) = -14719.6152$  а. е.

\*\* 1 а. е. = 627.5095 ккал·моль<sup>-1</sup>.

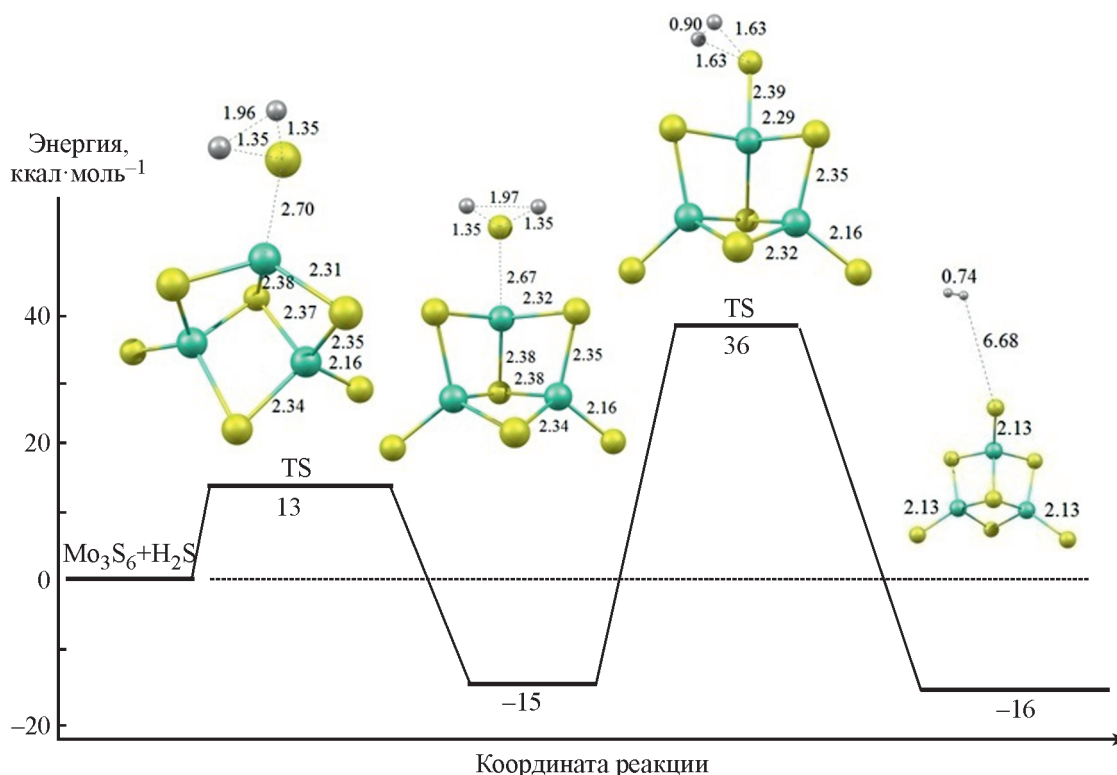


Рис. 4. Энергии некоторых локальных минимумов и переходных состояний на поверхности потенциальной энергии взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ .

При изучении взаимодействия меркаптанов ( $\text{R}-\text{SH}_2$ ), в частности, этантиола, с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  учитывали, что при координации атомов S этантиола на атоме Mo кластера  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  возможны два маршрута превращения: по первому образуются  $\text{Mo}_3\text{S}_6-\text{SH}_2$  и этилен (рис. 5, а; энергия активации  $E_{\text{акт}} = 25$  ккал·моль<sup>-1</sup>), по второму —  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  и этан (рис. 5, б; согласно методу расчета IRC,  $E_{\text{акт}} = 11$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Хемосорбция меркаптанов на кластерах  $\text{MoS}_2$ , как и в случае с  $\text{H}_2\text{S}$ , происходит через атомы S с последующим встраиванием атома S в координационную сферу валентно-ненасыщенных атомов Mo.

Одним из обсуждаемых в литературе вопросов является характер взаимодействия серосодержащих ароматических структур, таких как тиофен, дибензотиофен и их производных, с поверхностью кластера дисульфида молибдена [4]. В работе [13] показано, что состояние, когда плоскость молекулы параллельна поверхности катализатора ( $\pi$ -адсорбция), энергетически более выгодно, чем в случае, когда плоскость молекулы расположена перпендикулярно к поверхности катализатора ( $\sigma$ -адсорбция). Отметим, что адсорбция является самопроизвольным процессом и протекает с энергией активации, близкой к

нулю. В равновесном состоянии энергия адсорбции молекулы на поверхности складывается из энергий межмолекулярных взаимодействий различной природы, которые зависят от взаимного расположения молекул. Следовательно, устойчивость  $\pi$ -типа структур комплекса адсорбент-адсорбат будет зависеть от размеров адсорбата. Таким образом, для конденсированных ароматических систем адсорбция  $\pi$ -типа должна быть более устойчивой. Но, как было показано выше, при хемосорбции на валентно-ненасыщенном атоме Mo образуется комплекс  $\sigma$ -типа с более прочной связью, следовательно, для малых молекул энергия хемосорбции может быть выше, чем энергия адсорбции. Важно отметить, что дибензотиофен через атомы S по  $\sigma$ -типу координируется с атомом Mo,  $\pi$ -орбитали атомов бензольных колец в верхней занятой молекулярной орбитали комплекса не участвуют, что также свидетельствует о  $\sigma$ -характере связи молекулы дибензотиофена с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  (рис. 6, а, б).

Тиофен и его производные гидрируются труднее, чем меркаптаны [9]. В случае взаимодействия  $\text{Mo}_3\text{S}_6-\text{SH}_2 +$  тиофен (рис. 6, в, г) происходит поэтапное гидрирование тиофена. Интересно отметить, что в процессе гидрогенолиза тиофена за счет взаимодействия SH-группы катализатора с  $\text{H}_2$  образуется  $\text{H}_2\text{S}$  [14].

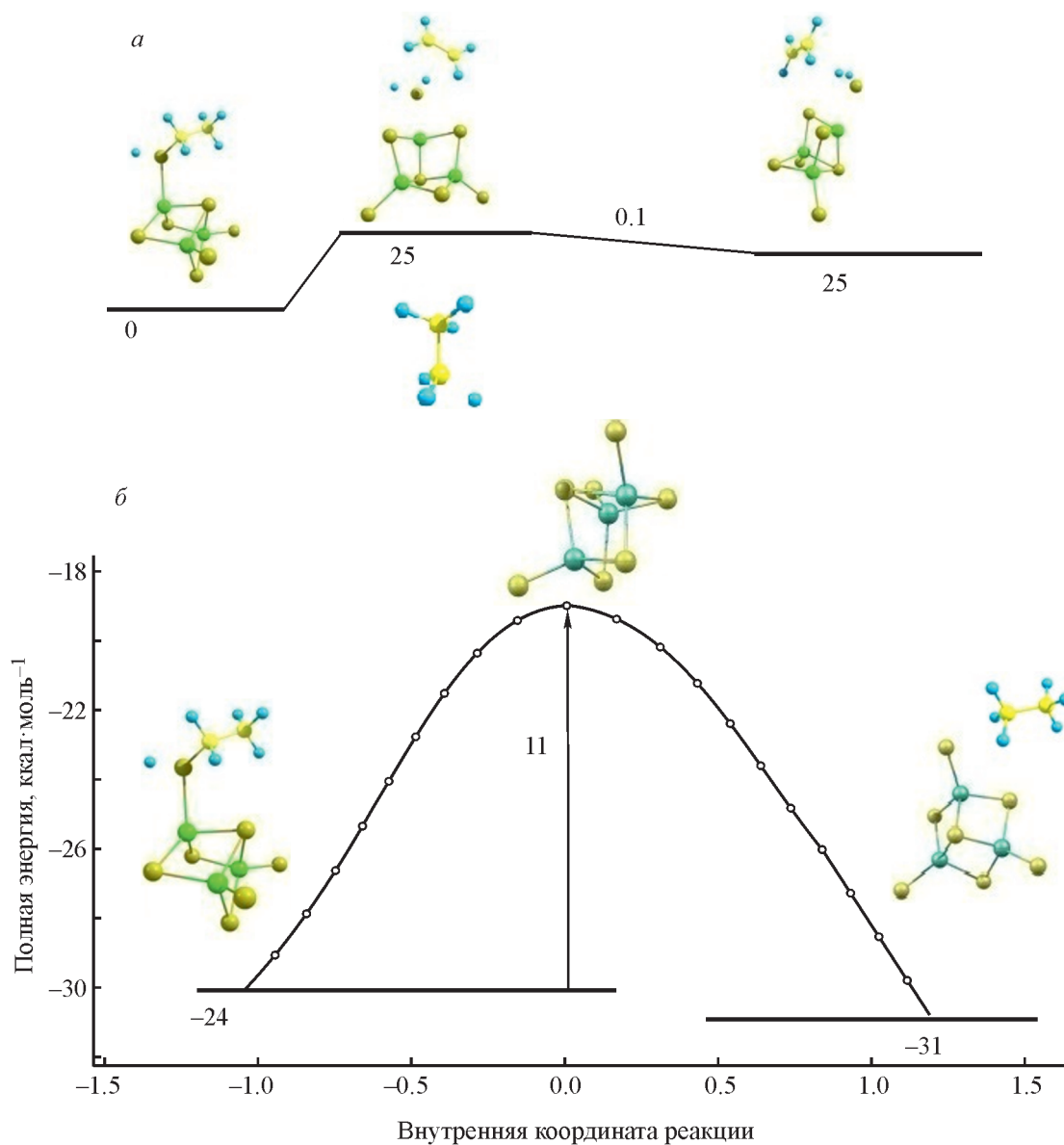


Рис. 5. Энергетические характеристики реакции взаимодействия этантиола с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ : энергии локальных минимумов стадии образования  $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{-SH}_2$  и этилена (а) и поверхности потенциальной энергии стадии образования  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  и этана (б).

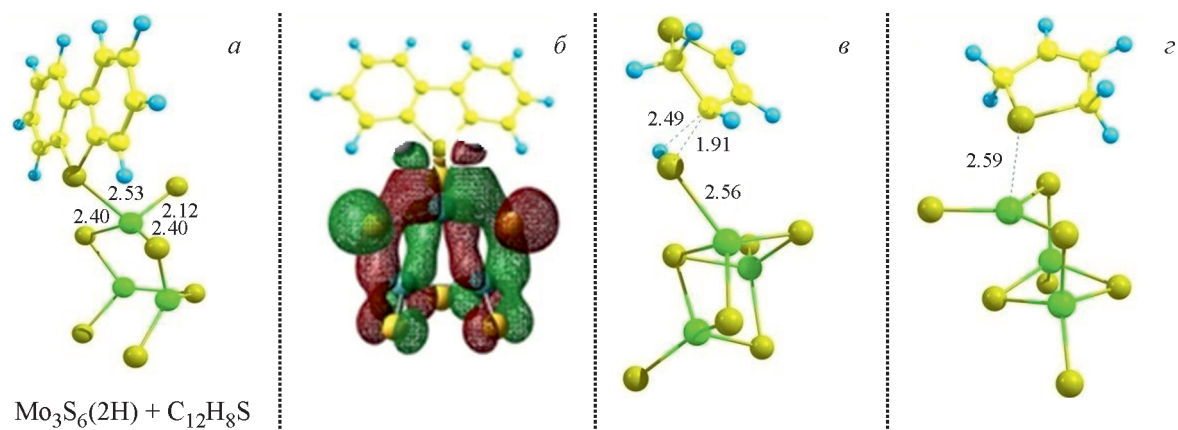


Рис. 6. Оптимизированная структура комплексов  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  + дибензтиофен (а) и контур ее верхней занятой молекулярной орбитали (б), комплексов  $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{-SH}_2$  + тиофен (в, г).



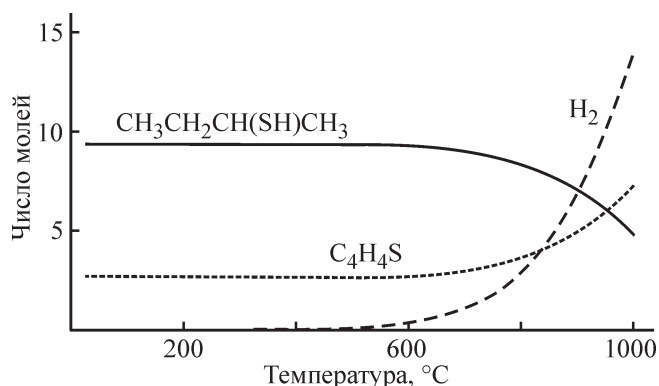
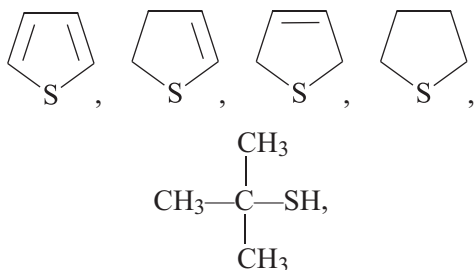


Рис. 7. Температурная зависимости равновесного состава продуктов реакции гидрирования тиофена без его деструкции.

Термодинамическую устойчивость продуктов реакции гидрирования тиофена оценим по равновесному составу продуктов гидрирования. Возможные продукты реакции гидрирования тиофена без его деструкции следующие:



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH(SH)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(SH)CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—S—CH<sub>3</sub>. Устойчивыми при давлении 7 МПа во всем интервале температур являются молекулы бутан-2-тиола и тиофена (рис. 7).

### Выводы

В процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в присутствии каталитических систем на основе сульфида молибдена активными центрами катализатора, на которых протекают первичные реакции молекул водорода и серосодержащих соединений, являются валентно-ненасыщенные атомы молибдена, расположенные на гранях кристаллической структуры кластера MoS<sub>2</sub>. Серосодержащие соединения (меркаптаны, тиофен, дибензотиофен) взаимодействуют с MoS<sub>2</sub> по σ-механизму, при деструкции хемосорбированных серосодержащих соединений атомы серы входят в координационную сферу атома молибдена кластера MoS<sub>2</sub>, а в присутствии H<sub>2</sub> могут выделяться в виде H<sub>2</sub>S. Сероводород в атмосфере H<sub>2</sub> при

взаимодействии с активными центрами катализатора MoS<sub>2</sub> выступает в роли донора водорода.

### Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза РАН за счет гранта Российского научного фонда.

### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>  
Гюльмалиев Агаджан Мирза-оглы, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>  
Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9964-4516>

### Список литературы

- [1] Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем в качестве катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062> [Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
- [2] Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Yampolskaya G. P., Kadieva M. Kh. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.003>
- [3] Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 337–348. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050031> [Kadiev Kh. M., Khadzhiev S. N., Kadieva M. Kh. Synthesis and use of polyfunctional catalyst nanoparticles for hydroconversion of natural bitumen // Petrol. Chem. 2013. V. 53. N 5. P. 298–308. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050034>].
- [4] Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Моисеев И. К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 4. С. 41–52.
- [5] Никульшин П. А., Томина Н. Н., Пимерзин А. А. Активность катализаторов гидродесульфурирова-

- ния на основе гетерополисоединений молибдена 6 ряда в реакции гидрогенолиза тиофена // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 9. С. 54–57.
- [6] *Krebs E., Daudin A., Raybaud P.* DFT study of CoMoS and NiMoS catalysts: From nano-crystallite morphology to selective hydrodesulfurization // *Oil Gas Sci. Technol.* 2009. V. 64. N 6. P. 707–718. <https://doi.org/10.2516/ogst/2009004>
- [7] *Никульшин П. А., Еремина Ю. В., Томина Н. Н., Пимерзин А. А.* Влияние природы предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на их активность в гидроdesульфировании // *Нефтехимия.* 2006. Т. 46. № 5. С. 371–376 [*Nikul'shin P. A., Eremina Yu. V., Tomina N. N., Pimerzin A. A.* Influence of nature of precursors of aluminum-nickel-molybdenum catalysts on their performance in hydrodesulfurization // *Petrol. Chem.* 2006. V. 46. N 5. P. 343–348. <https://doi.org/10.1134/S0965544106050070>].
- [8] *Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G., Lemaire M.* Deep desulfurization: Reactions, catalysts and technological challenges // *Catal. Today.* 2003. V. 84. P. 129–138. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00266-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00266-9)
- [9] *Калечиц И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973. С. 240–255.
- [10] *Qing T., De-en J.* Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS<sub>2</sub> monolayer by covalent functionalization // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 3743–3748. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00986>
- [11] *Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Кадиева М. Х.* Свойства и структура наноразмерных каталитических систем на основе сульфидов молибдена // *Наногетероген. катализ.* 2017. Т. 2. № 2. С. 110–118. <https://doi.org/10.1134/S2414215817020046> [*Khadzhiiev S. N., Kadiev Kh. M., Gulmaliev A. M., Kadieva M. Kh.* Properties and structure of nanosized catalyst systems based on molybdenum sulfides // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1277–1286. <https://doi.org/10.1134/S0965544117140043>].
- [12] *Dumeignil F., Paul J.-F., Veilly E., Qian E. W., Ishihara A., Payen E., Kabe T.* Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS<sub>2</sub>-based HDS catalysts using <sup>35</sup>S experiments combined with computer simulations // *Appl. Catal. A: General.* 2005. V. 289. P. 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.025>
- [13] *Cristol S., Paul J.-F., Payen E., Bougeard D., Hutschka F., Clemendot S.* DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: A theoretical study // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.008>
- [14] *Kogan V. M., Isaguliants G. V.* The HDS mechanism: Which «auxiliary» process takes place — sulfur isotopic exchange or replacement — and why is it important to know it? // *Catal. Today.* 2008. V. 130. N 1. P. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.02>
-