УДК 546.74/77 : 54.055

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β-$NiMoO_4$ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКА МАССИВНОГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

© 2012 г. **О.А. Княжева**[1], **О.Н. Бакланова**[1,2], **А.В. Лавренов**[1], **Е.А.Булучевский**[1,2], **Т.И. Гуляева**[1], **Н.Н. Леонтьева**[1], **В.А. Дроздов**[1,2], **В.А. Лихолобов**[1,2], **А.В. Василевич**[1]

[1] Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

[2] Омский государственный технический университет, Омск

Введение

Разработке дисперсных массивных катализаторов, используемых для переработки тяжелых нефтяных фракций (выкипающих выше 360 °С), посвящено много исследований [1—6]. Показано, что все известные катализаторы гидрогенизационных процессов для переработки тяжелых нефтяных фракций можно разделить на 2 большие группы: нанесенные катализаторы и дисперсные массивные катализаторы. На сегодняшний день все промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов относятся к первой группе, т.е. являются нанесенными [7]. Однако структура таких катализаторов накладывает ограничения на качество перерабатываемого сырья, в частности по содержанию каталитических ядов (Ni, V и др.) и асфальто-смолистых веществ, для которых H/C составляет 1,2—1,4 и требует дополнительной подготовки сырья (деметаллизация, деасфальтизация).

В связи с этим для переработки тяжелых нефтяных фракций с содержанием металлов (Ni, V) более 40 ppm и асфальто-смолистых веществ до 20 мас.%. [8] актуальна разработка новых каталитических систем, способных эффективно перерабатывать такого рода сырье. Одним из путей решения данной проблемы является использование массивных высокодисперсных катализаторов с размером частиц от 1 до 10 мкм, вводимых в обрабатываемый углеводородный поток [1].

Для синтеза массивных высокодисперсных катализаторов представляется интересным использование механохимической активации (МХА), являющейся основой для создания безотходных технологий производства катализаторов [9, 10]. В процессе МХА твердых смесей происходит измельчение и пластическая деформация веществ. При этом увеличивается число точечных контактов, осуществляется их постоянное обновление, реализуются процессы размножения и миграции дефектов в объеме твердых тел, причем подвижность частиц может быть достаточной для перемешивания вещества на молекулярном уровне и интенсификации диффузи-

Княжева О.А. *– мл. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-11. E-mail: knyazheva@ihcp.oscsbras.ru*

Бакланова О.Н. *– канд. техн. наук, науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН, доцент Омского государственного технического университета. Тел. тот же. E-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru*

Лавренов А.В. *– канд. хим. наук, зам. директора по научной работе Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: lavr@ihcp.oscsbras.ru*

Булучевский Е.А. *– канд. хим. наук, науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН, ст. преподаватель Омского государственного технического университета. Тел.: (3812) 67-03-14. E-mail: bulu@ihcp.oscsbras.ru*

Гуляева Т.И. *– мл. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-22-16. E-mail: tangul-8790@ihcp.oscsbras.ru*

Леонтьева Н.Н. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: n_n_leonteva@list.ru*

Дроздов В.А. *– канд. хим. наук, зав. лабораторией Института проблем переработки углеводородов СО РАН, доцент Омского государственного технического университета. Тел. тот же. E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru*

Лихолобов В.А. *– чл.-кор. РАН, д-р хим. наук, директор ИППУ СО РАН, зав. кафедрой Омского государственного технического университета. Тел.: (3812) 67-04-50. E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru*

Василевич А.В. *– инженер Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-04-11. E-mail: vasilevich.ihcp@mail.ru*

онно-контролируемых реакций. Для механохимического синтеза использование высокореакционных соединений, таких, как гидроксиды, твердые кислоты, основные и кислые соли, их кристаллогидраты приводит к протеканию твердофазных реакций с выделением воды, при этом выделившаяся вода участвует во взаимодействии, благодаря чему механохимический синтез проходит в мягких условиях [11]. Размер частиц после механохимической активации, как правило, составляет 1—5 мкм.

В качестве предшественников катализаторов гидрогенизационных процессов большой интерес представляют молибдаты никеля [12]. Известно [12, 13], что в молибдате никеля Ni имеет октаэдрическую координацию во всех изоморфных формах, в то время как Mo меняет свою координацию от октаэдрической в α-$NiMoO_4$ до тетраэдрической в β-$NiMoO_4$. Установлено, что каталитические свойства молибдатов никеля тесно связаны с их структурами [12, 14] и показано, что β-$NiMoO_4$ проявляет более высокую селективность (более чем в 2 раза) в реакциях дегидрогенолиза пропана в пропен по сравнению с α-$NiMoO_4$. В серии публикаций [12, 15—17], посвященных изучению каталитических свойств сульфидированных соединений $NiMoO_4$, показано, что наилучшими каталитическими свойствами в реакции гидродесульфидирования дибензотиофена обладают системы, полученные на основе β-$NiMoO_4$.

Поскольку β-$NiMoO_4$ является метастабильной фазой, образующейся, как правило, при температурах выше 700 °С и переходящей в α-$NiMoO_4$ при температурах ниже 180 °С, то наиболее распространенным способом получения высокоактивных катализаторов является синтез α-молибдата никеля, загрузка его в реактор, прокаливание при температуре 725 °С, охлаждение до 350—400 °С и сульфидирование [12].

В работе Л.М. Плясовой с соавторами [13] показано, что образование β-$NiMoO_4$ возможно и при комнатной температуре при нестехиометрическом соотношении Ni и Mo, например соотношении атомов элементов Ni : Mo = 1,2÷2,0. В этом случае авторы говорят об образовании твердого раствора NiO в $NiMoO_4$, что делает устойчивой тетраэдрическую координацию Mo при комнатной температуре.

Таким образом, для получения высокоактивных массивных сульфидированных Ni—Mo катализаторов желательно в качестве предшественника катализатора синтезировать β-$NiMoO_4$, которая сохраняет стабильность при комнатной температуре.

Данная работа посвящена исследованию механохимического синтеза β-$NiMoO_4$ на основе гидроксокарбоната никеля и парамолибдата аммония, а также исследованию каталитических свойств сульфидированных Ni—Mo катализаторов, полученных на основе β-$NiMoO_4$, сохраняющих устойчивость при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами для механохимического синтеза β-$NiMoO_4$ выбраны высокореакционные соединения, содержащие в своем составе кристаллогидратную и структурную воду, а также отличающиеся по кислотно-основным свойствам: гидроксокарбонат никеля (ГКН) $NiCO_3{\cdot}2Ni(OH)_2{\cdot}nH_2O$ (Aldrich) и парамолибдат аммония (ПМА) $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\times$ $\times 4H_2O$ (Sigma-Aldrich).

Механохимическую активацию (МХА) смесей ГКН и ПМА проводили в шаровой двухбарабанной водоохлаждаемой планетарной мельнице АГО-2С с барабанами и шарами из стали (диаметр 8 мм), при центростремительном ускорении 300 м/с^2. Соотношение между массой навески и массой шаров 1 : 70. Соотношение атомов элементов Ni : Mo в исходных смесях составило 1,0 и 1,4. Продолжительность МХА — 15 мин. Режимы механохимической активации выбраны на основании предыдущих исследований [18] и остаются постоянными для всех образцов. Механоактивированные образцы прокаливали 9 ч на воздухе при 520 °С.

Образцы после механохимической активации исследовали с помощью физико-химических методов. Химический состав определяли методом AAS на приборе AA-6300. Дифференциально-термический анализ осуществлялся на приборе STA 449, «Netzsch» (Германия). При этом были получены дифференциальные кривые изменения температуры (кривые ДТА) при подъеме температуры в интервале 25—900 °С со скоростью подъема 10 °/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе D8 ADVANCE, «Bruker» (Германия) (монохроматизированное CuK_α-излучение). С помощью программы TOPAS 3.0 методом Ритвельда, с использованием начальных структурных данных из базы ICSD, был выполнен количественный анализ отдельных фаз. Удельную поверхность определяли адсорбционным методом на установке Sorptomatic-1900 фирмы «Carlo Erba». Термопрограммируемое восстанов-

ление водородом (ТПВ) проводили на анализаторе AutoChem II 2920 Micromeritics.

Механоактивированный образец с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,4 был сульфидирован раствором диметилдисульфида (ДМДС) в гептане при давлении 4,0 МПа, температуре 400 °С, объемной скорости подачи сульфидирующего раствора 2 $ч^{-1}$ и соотношении водород/раствор ДМДС, равном 600. Далее сульфидированный массивный катализатор был испытан в модельных реакциях превращения дибензотиофена и 1-метилнафталина при температуре 350 °С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$, соотношении водород/сырье, равном 600. Для сравнения в тех же условиях проводилось сульфидирование и испытания промышленного нанесенного катализатора состава Ni—Mo—S/Al_2O_3.

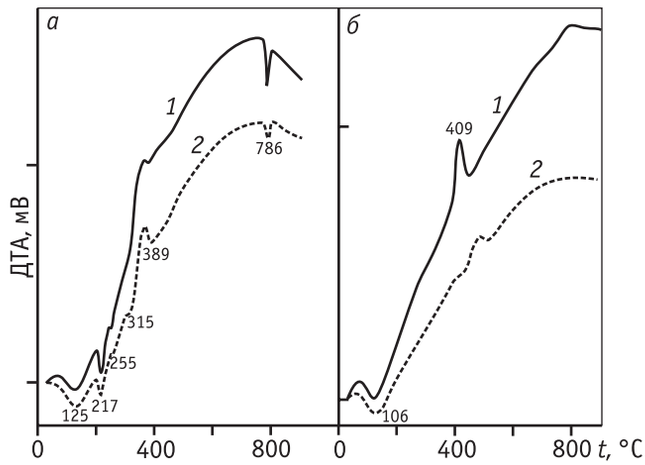


Рис. 1. ДТА-кривые для исходных (*а*) и механоактивированных (*б*) смесей ГКН + ПМА с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,0 (*1*) и 1,4 (*2*)

Обсуждение результатов

Ранее авторами настоящей статьи были получены кривые ДТА и ДТГ для исходных соединений ГКН и ПМА [18]. Полученные результаты показали, что на кривых ДТА фиксируются эндоэффекты в области температур 100—150 °С, 200—210, 240—250, 300—380 °С, которые связаны с процессами дегидратации и разложения данных соединений с образованием NiO и MoO_3. В диапазоне температур 780—790 °С на кривых ДТГ зафиксирована потеря массы, связанная с возгонкой оксида молибдена MoO_3.

В той же статье приведены ДТГ-кривые для механоактивированной смеси ГКН, ПМА и метавольфрамата аммония (МВА) при атомном соотношении Ni : Mo : W = 3 : 1 : 1 и показано, что в диапазоне температур 100—380 °С отсутствуют ДТГ-пики, характерные для индивидуальных соединений. Кроме этого, на ДТГ-кривой при температурах 410—430 °С появляется дополнительный пик потери массы, отсутствующий на кривых ДТГ для исходных соединений. Это свидетельствует, что в процессе совместной механохимической активации ГКН, ПМА и МВА исходные соединения вступают во взаимодействие.

На рис. 1 представлены кривые ДТА исходных (*а)* и механоактивированных (*б*) смесей ГКН и ПМА при соотношении атомов элементов Ni : Mo = 1,0 и 1,4.

Как видно из рис. 1, *а*, ДТА-кривые для исходных смесей ГКН и ПМА в диапазоне температур 120—400 °С характеризуются сложной формой с эндоэффектами в диапазоне температур 100—150 °С, 210—260, 300—360, 780—800 °С, с несколькими несимметричными плечами и размытым экзоэффектом при 380—400 °С. Первый эндоэффект (100—150 °С) связан с удалением кристаллизационной воды, а наиболее высокотемпературный эндоэффект (780—800 °С) может быть отнесен к возгонке оксида молибдена. Следует отметить, что для смеси с более высоким содержанием молибдена (соотношение атомов элементов Ni : Mo = 1,0) высокотемпературный эндоэффект более интенсивен.

ДТА-кривые для механоактивированных смесей аналогичного состава имеют иную форму. Для этих кривых характерно присутствие эндоэффекта, связанного с удалением воды (100—110 °С), и присутствие экзоэффекта в интервале температур 400—500 °С. В работе [19] данный экзоэффект для композиций аналогичного состава связывают с кристаллизацией молибдата никеля, образующегося при разложении сложного соединения $NH_4(NiMoO_4)_2OH{\cdot}H_2O$. В диапазоне температур 780—800 °С не зафиксировано присутствие эндопика, что свидетельствует об отсутствии в механоактивированной смеси оксида молибдена. Полученные результаты позволяют предположить, что в процессе совместной механохимической активации между ГКН и ПМА протекают твердофазные реакции с образованием сложных двойных солей.

На рис. 2, *а—г* приведены дифрактограммы смесей ГКН и ПМА до и после механохимической активации, прокаленных при 520 °С. Как видно из рис. 2, *а, б*, после прокаливания исходных смесей ГКН и ПМА при соотношениях атомов элементов

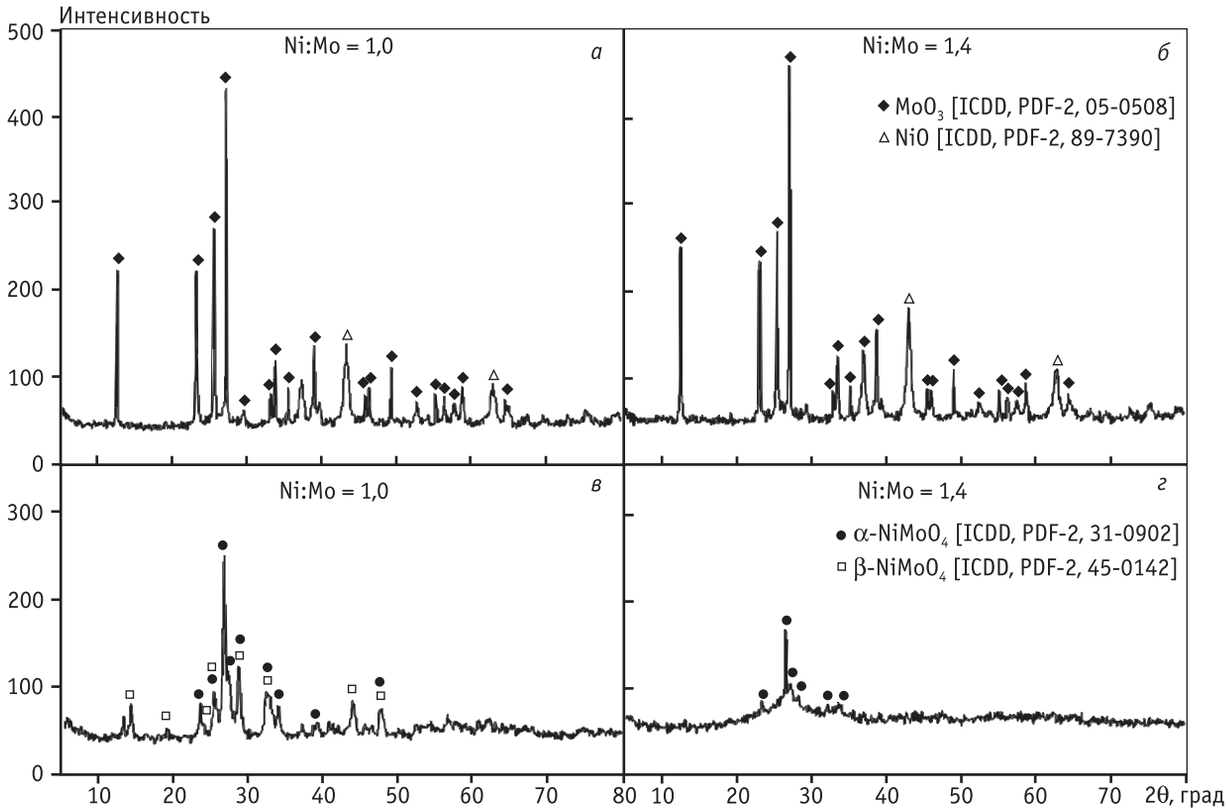


Рис. 2. Дифрактограммы исходных (*а, б*) и механоактивированных (*в, г*) смесей ГКН + ПМА с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,0 (*а, в*) и 1,4 (*б, г*), прокаленных при 520 °С

Таблица 1

Характеристики образцов ГКН и ПМА (исходных) и ГКН, ПМА и их смесей после механохимической активации

Образец	Химический состав, мас.%		Фазовый состав, %		Удельная поверхность, S_{BET}, $м^2/г$
	Ni	Mo	α-$NiMoO_4$	β-$NiMoO_4$	
ГКН-исх	46,3	–	–	–	115
ГКН-мха	46,2	–	–	–	87
ПМА-исх	–	53,6	–	–	6
ПМА-мха	–	51,2	–	–	6
(ГКН + ПМА)-мха Ni : Mo = 1,0	27,3	44,9	18	82	52
(ГКН + ПМА)-мха Ni : Mo = 1,4	32,5	37,8	0	100	19

Ni : Mo = 1,0 и 1,4 на дифрактограммах фиксируется наличие только оксидных кристаллических фаз: оксида никеля и оксида молибдена.

При сопоставлении дифрактограмм для механоактивированных образцов с различным соотношением атомов элементов Ni : Mo видно, что для образца с соотношением Ni : Mo = 1,0 (рис. 2, *в*) фазовый состав представляет собой смесь модификаций α- и β-$NiMoO_4$ при полном отсутствии оксидных фаз NiO и MoO_3. При увеличении содержания Ni (соотношение атомов элементов Ni : Mo = = 1,4) (рис. 2, *г*) фазовый состав становится более однородным: на дифрактограмме зафиксировано наличие только фазы β-$NiMoO_4$.

В табл. 1 приведены характеристики образцов ГКН и ПМА (исходных и после МХА) и их смесей после

МХА. Даны химический состав, удельная поверхность, фазовый состав смесей. Все образцы перед проведением анализов были прокалены на воздухе при 520 °С.

Как следует из данных таблицы, для гидроксокарбоната никеля процесс механохимической активации не изменяет химический состав (ср. ГКН-исх и ГКН-мха). Это подтверждает полученные ранее результаты, что при механохимической активации для гидроксокарбоната никеля превалирующим является режим измельчения [18]. Для парамолибдата аммония (см. табл. 1) механохимическая активация в течение 15 мин сопровождается потерей массы Mo на 2,4 % (ср. ПМА-исх и ПМА-мха). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что процесс механохимической активации парамолибдата аммония сопровождается деполимеризацией с образованием оксида молибдена. Известно, что при температуре 790 °С MoO_3 возгоняется. Поскольку в процессе МХА в местах контакта мелющих тел температура может повышаться до 800—1000 °С [20], то можно предположить, что снижение количества молибдена в ПМА после МХА связано с локальными перегревами механоактивируемого продукта и возгонкой образовавшегося оксида молибдена.

Для ГКН характерным является наличие развитой текстуры: удельная поверхность ГКН-исх составляет 115 $м^2$/г. Механохимическая активация приводит к измельчению частиц и частичному разрушению пористой текстуры: удельная поверхность механоактивированного гидроксокарбоната никеля (ГКН-мха) снижается и составляет 87 $м^2$/г. ПМА является низкопористым материалом: удельная поверхность ПМА-исх — 6 $м^2$/г и в процессе МХА практически не меняется. При механохимической активации смеси ГКН и ПМА получаются композиты, на величину удельной поверхности которых существенно влияет фазовый состав продукта. Для образца (ГКН + ПМА)-мха с Ni : Mo = 1,0, фазовый состав которого представляет собой смесь α-$NiMoO_4$ (18 %) и β-$NiMoO_4$ (82 %), S_{BET} = 52 $м^2$/г. Для композита (ГКН + ПМА)-мха с Ni : Mo = 1,4, в составе которого содержится только фаза β-$NiMoO_4$, S_{BET} снижается до 19 $м^2$/г.

Механоактивированные и прокаленные при 520 °С образцы исследовались методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ).

Профили ТПВ для механоактивированных и прокаленных смесей ГКН и ПМА с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,0 и 1,4 представлены

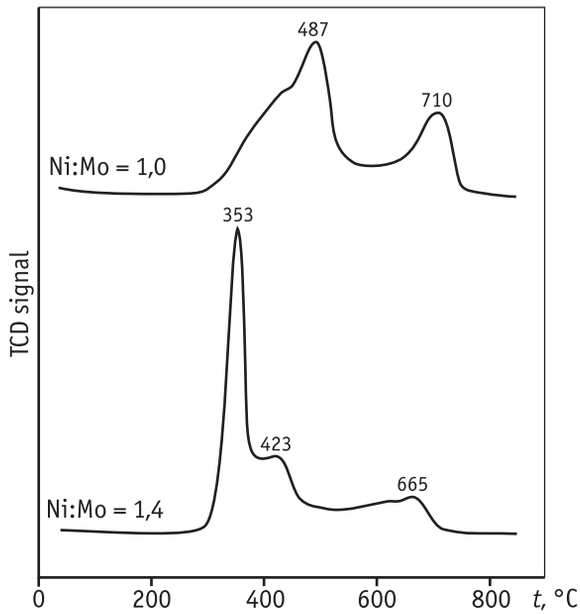


Рис. 3. Кривые термопрограммируемого восстановления водородом для смесей ГКН+ПМА после их механохимической активации с последующим прокаливанием при 520 °С

на рис. 3. Количественный химический и фазовый состав данных образцов приведен в табл. 1.

ТПВ профиль для механоактивированной смеси при соотношении атомов элементов Ni : Mo = 1,0 по форме подобен ТПВ профилям, описанным в литературе для образцов α-$NiMoO_4$, полученных методом совместного осаждения, с максимумами восстановления при 545 и 725 °С [21]. Однако в нашем случае максимумы восстановления на кривой ТПВ смещены в сторону более низких температур: 487 и 710 °С с плечом в интервале 305—445 °С, что может быть связано с наличием нестехиометрической фазы β-$NiMoO_4$ (твердый раствор NiO в $NiMoO_4$). Наблюдаемое нами более выраженное плечо, чем для α-$NiMoO_4$ [21], можно связать с восстановлением NiO, входящего в состав нестехиометрического β-$NiMoO_4$. Образовавшийся металлический никель активирует водород, стимулируя восстановление молибдатов при более низких температурах [21]. Этот эффект усиливается при увеличении содержания никеля в механоактивированной смеси. Так, на ТПВ-кривой для механоактивированного образца с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,4 (рис. 3) наблюдаются пики с $t_{макс}$ — 353, 423, 665 °С и изменение соотношения их интенсивностей. В соответствии с результатами РФА данная композиция после прокаливания в основном состоит из фазы

β-$NiMoO_4$. Первый максимум также, скорее всего, связан с восстановлением NiO, который входит в состав нестехиометрического β-$NiMoO_4$. При этом не следует исключать и наличие рентгеноаморфной фазы NiO в этом образце, принимая во внимание, что положение первого максимума соответствует температуре восстановления индивидуальной фазы NiO.

В образце с соотношением атомов элементов Ni : : Mo = 1,4 восстановление молибдатов протекает в области более низких температур (см. рис. 3), чем в образце с соотношением Ni : Mo = 1,0. Можно полагать, что восстановление MoO_2, всегда образующегося в исследуемых условиях [21], также происходит при более низкой температуре ($t_{макс}$ = 665 °C), чем образца с соотношением атомов элементов Ni : Mo = 1,0 ($t_{макс}$ = 710 °C).

В табл. 2 обобщены результаты ТПВ механоактивированных и прокаленных смесей ГКН и ПМА с разным соотношением атомов элементов Ni : Mo.

Из ее данных видно, что при увеличении содержания никеля количество водорода для восстановления Ni—Mo систем снижается. Исходя из стехиометрических уравнений восстановления оксида никеля и оксидных соединений молибдена [12, 22], увеличение количества фазы NiO в композите должно уменьшать количество водорода, необходимого для восстановления подобных систем.

Результаты по суммарному поглощению водорода, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о наличии в механоактивированных смесевых образцах отдельной дисперсной фазы NiO.

Образец (ГКН + ПМА)-мха Ni : Mo = 1,4 был сульфидирован и для полученного сульфидного массивного катализатора гидропроцессов методом РФА определен фазовый состав. На его дифрактограмме (рис. 4) фиксируются фазы MoS_2, Ni_3S_2.

Таблица 2

Результаты температурно-программированного восстановления механоактивированных и прокаленных образцов (ГКН + ПМА)

Соотношение атомов элементов Ni : Mo	Температура восстановления, $t_{макс}$, °C	Экспериментальное суммарное поглощение H_2, ммоль H_2/г
1,0	487 710	18,2
1,4	353 423 665	16,8

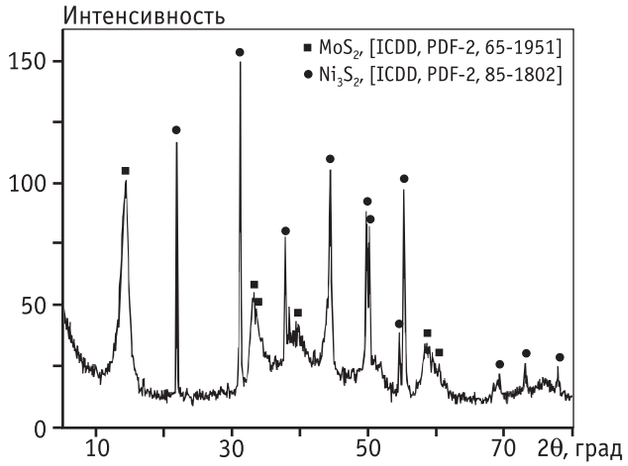


Рис. 4. Дифрактограмма сульфидированного массивного катализатора Ni–Mo–S, полученного из механоактивированной смеси ГКН + ПМА, Ni : Mo = 1,4

Таблица 3

Результаты испытаний катализаторов в модельной реакции превращения 1-метилнафталина

Показатель	Массивный катализатор Ni–Mo–S	Промышленный нанесенный катализатор Ni–Mo–S/Al_2O_3
Конверсия 1-МН, %	91,66	89,44
Основные продукты реакции, %:		
метилтетралин	27,72	37,53
метилдекалин	63,64	51,91

Примечание. Условия: t = 350 °C; P = 3,5 МПа; массовая скорость подачи сырья – 2 $ч^{-1}$; соотношение водород/сырье – 600.

Образец сульфидного массивного катализатора состава Ni—Mo—S испытан в модельных реакциях превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена. Для сравнения испытан образец промышленного сульфидного нанесенного катализатора состава Ni—Mo—S/Al_2O_3. Результаты испытаний приведены в табл. 3 и 4.

По данным табл. 3, в модельной реакции превращения 1-метилнафталина активность массивного катализатора, полученного методом МХА, по сравнению с промышленным нанесенным катализатором несколько выше. Конверсия 1-метилнафталина при работе массивного катализатора в течение 3 ч превышает аналогичный показатель для промышленного нанесенного катализатора на 2,22 %. Сопоставление состава продуктов реакции свиде-

Таблица 4

Результаты испытаний катализаторов в модельной реакции превращения дибензотиофена

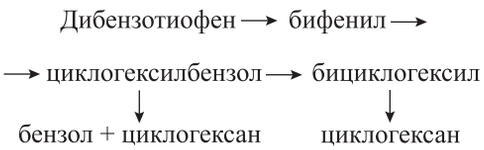
Показатель	Массивный катализатор Ni–Mo–S	Промышленный нанесенный катализатор Ni–Mo–S/Al_2O_3
Конверсия ДБТ, %	99,91	99,45
Основные продукты реакции, %:		
бифенил	3,94	5,02
циклогексилбензол	14,54	45,32
бициклогексил	2,32	13,33
бензол	47,52	19,92
циклогексан	31,59	15,86

Примечание. Условия: t = 350 °С; P = 3,5 МПа; массовая скорость подачи сырья – 2 $ч^{-1}$; соотношение водород/сырье – 600.

тельствует о том, что гидрирующая активность массивного катализатора выше аналогичного показателя для промышленного нанесенного катализатора, поскольку количество наиболее гидрированного продукта — декалина (63,64 %) больше при использовании массивного катализатора.

По данным табл. 4, в модельной реакции превращения дибензотиофена активность массивного катализатора, полученного методом механохимической активации, сопоставима с активностью промышленного нанесенного катализатора: конверсия ДБТ — 99,91 и 99,45 %, соответственно. Однако состав продуктов реакции различен.

Наиболее вероятная схема последовательных реакций превращения ДБТ [23] приведена ниже:



Из представленной схемы следует, что конечными продуктами являются бензол и циклогексан. Анализируя материал табл. 4, можно констатировать, что суммарное количество бензола и циклогексана в реакциях превращения ДБТ при использовании массивного катализатора составляет 79,11 %, тогда как суммарное количество бензола и циклогексана при тех же условиях на промышленном нанесенном катализаторе — 35,78 %. Таким образом, полученные результаты иллюстрируют более высокую активность в реакциях гидрогенолиза ДБТ массивных катализаторов, синтезированных методом механохимической активации, по сравнению с нанесенным катализатором.

Заключение

Исследован процесс механохимического синтеза каталитической системы на основе гидроксокарбоната никеля и парамолибдата аммония. Показано, что в процессе МХА протекают твердофазные реакции с образованием сложных рентгеноаморфных Ni—Mo соединений, прокаливание которых при 520 °С вызывает формирование кристаллических молибдатов никеля модификаций α-$NiMoO_4$ и β-$NiMoO_4$, являющихся активными предшественниками массивных катализаторов гидрокрекинга.

Методом РФА показано, что сульфидирование механоактивированного Ni—Mo образца приводит к образованию фаз MoS_2, Ni_3S_2 — активных структур катализатора гидропроцессов.

Проведены сравнительные испытания массивного и промышленного нанесенного сульфидных катализаторов в модельных реакциях превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена. Установлено, что массивный катализатор, полученный с использованием метода МХА, обладает более высокой активностью, чем нанесенный промышленный катализатор. Об этом свидетельствует более высокий выход продуктов глубокого гидрирования 1-метилнафталина (декалин) и гидрогенолиза дибензотиофена (бензол и циклогексан) на массивном катализаторе.

Показана возможность синтеза массивных катализаторов с использованием метода МХА, являющегося основой для создания безотходных технологий производства катализаторов с размерами частиц менее 10 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. ГК № 02.740.11.0647 от 29.03.2010 г.

Литература

1. *Zhang Sh., Liu D., Deng W., Que G.* // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 3057.
2. Pat 6712955 (US). Slurry hydroprocessing using bulk multimetallic catalysts. 2004.
3. *Zhang Sh., Deng W., Luo H., Liu D., Que G.* // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 3583—3586.

4. *Kennepohl D., Sanford E.* // Energy & Fuels. 1996. V. 10. P. 229—234.
5. *Dong Liu, Xue Kong, Meiyu Li, Guohe Que* // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 958—961.
6. Pat 7513989 (US). Hydrocracking process using bulk group VIII/Group VIB catalysts. 2009.
7. *Алиев Р.Р.* Катализаторы и процессы переработки нефти. М., 2010. С. 389.
8. *Matsumura A., Sato S., Kondo T.* at.al. // Fuel. 2005. V. 84. P. 417—421.
9. *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии. 2000. № 5. С. 476.
10. *Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 311.
11. *Аввакумов Е.Г.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. № 2. С. 541.
12. *Brito J.L., Barbosa A.L.* // J. Catalysis. 1997. V. 171. P. 329.
13. *Плясова Л.М., Иванченко И.Ю., Андрушкевич М.М., Буянов Р.А., Итенберг И.Ш., Хромова Г.А.* и др. // Кинетика и катализ. 1973. № 4. С. 1010.
14. *Ozkan U., Schrader G.L.* // J. Catalysis. 1985.V. 95. P.120.
15. *Levin D., Soled S.L., Ying J.Y.* // Inorg Chem. 1996. V. 35. P. 4191.
16. *Brito J.L., Barbosa A.L., Albornoz A.* et al. // Letters. 1994. V. 26. P. 329.
17. *Laine J., Pratt K.C.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10. P. 207.
18. *Дуплякин В.К., Бакланова О.Н., Чиркова О.А., Антоничева Н.В., Арбузов А.Б., Войтенко Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 136.
19. *Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C.* // Catal. Rev. 2004. V. 45. № 1. P. 53.
20. *Авакумов Е.Г.* Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
21. *Brito J.L., Laine J., Pratt K.C.* // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 425.
22. *Tsurov M.A., Afanasiev P.V., Lunin V.V.* //Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 105. P. 205—221.
23. *Curtis C.W., Chen J.H., Tang Y.* // Energy&Fuels. 1995. V. 9. № 2. P. 195—203.

УДК 665.656 : 542.973

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/MOR/Al_2O_3

© 2012 г. **Е.А. Белопухов**[1], **А.С. Белый**[1,2], **М.Д. Смоликов**[1,2], **Д.И. Кирьянов**[1], **Т.И. Гуляева**[1]

[1] Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
[2] Омский государственный технический университет, Омск

Введение

Современный уровень требований к качеству автомобильных бензинов определяется не только необходимостью достижения их основных эксплуатационных характеристик (октановое число, нагарообразующие свойства и др.), но и экологической безопасностью работы автомобилей. Современные экологические требования к автомобильным бензинам жестко ограничивают содержание ароматических углеводородов, в частности бензола, в товарном бензине [1].

Одним из перспективных процессов, позволяющих превращать бензол в экологически более чистый метилциклопентан [2], является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. В данном процессе, наряду с превращением бензола, увеличивается глубина изомеризации

Белопухов Е.А. *– аспирант Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: eugebel@ihcp.oscsbras.ru*

Белый А.С. *– д-р хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел. тот же. E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru*

Смоликов М.Д. *– канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru*

Кирьянов Д.И. *– технолог того же института. Тел. тот же*

Гуляева Т.И. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-22-16*