

УДК 544.478.1:661.961.62

С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, Л.М. Хицова, В.Ю. Малышева,  
Т.Н. Теряева, З.Р. Исмагилов

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СЕРООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА Cu-Zn-Al

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросам облагораживания моторных топлив уделяется особое внимание, что связано с экологическими требованиями снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Согласно нормативам предельное содержание серы в автомобильном дизельном топливе было снижено с 0.2-0.5 мас.% (в 1980-х г.) до 15 ppm в США (в 2006 г.) и до 10 ppm (в 2010 г.) в странах Европы. Начиная с 1 января 2011 года, в России также лимитировали содержание серы, но на уровне 350 ppm, что соответствует стандарту ЕВРО-3. Не исключено, что аналогично развитым странам в России будут введены нормативы, требующие дальнейшего сокращения допустимого содержания серы в дизельном топливе до уровня 50 (ЕВРО-4) и 10 ppm (ЕВРО-5) [1, 2].

Наиболее распространенным и эффективным процессом очистки дизельного топлива от серы является гидрообессеривание в присутствии нанесенных сульфидных  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов [3,4]. Процесс эффективен для удаления тиолов, сульфидов, дисульфидов, тиофена, бензотиофена и их алкилзамещенных производных, обеспечивая удаление серы до уровня 350-500 ppm при достаточно мягких условиях. Для получения топлив с содержанием серы на уровне 10 и 50 ppm требуется удаление наиболее устойчивых серосодержащих соединений, таких как дибензотиофен и его алкилзамещенные производные. Для достижения глубокого гидрообессеривания дизельного топлива требуется ужесточение условий эксплуатации сульфидных  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, в частности повышение температуры, давления и потребления водорода, или использование двухстадийной гидроочистки [5]. В результате неизбежны огромные капитальные и операционные затраты на строительство новых и реконструкцию существующих установок, что делает процесс глубокой гидроочистки моторных топлив экономически невыгодным. В связи с этим актуальным представляется поиск альтернативных процессов обессеривания моторных топлив.

Среди нетрадиционных процессов обессеривания топлив наиболее интенсивные исследования проводятся в области технологий, основанных на использовании селективной адсорбции, экстракции, окислительного обессеривания, биообессеривания, озонирования, ультразвуковой обработки

[6]. Одним из перспективных методов является процесс окислительного обессеривания топлива кислородом атмосферного воздуха в присутствии селективных катализаторов. Основными преимуществами процесса являются мягкие условия обессеривания: атмосферное давление и низкая температура, а также использование дешевого окислителя [6]. Однако, данный метод недостаточно разработан для практического применения и требует решение многих проблем, в первую очередь, связанных с поиском селективных катализаторов и оптимальных условий их эксплуатации, обеспечивающих селективное окисление серосодержащих молекул и высокий выход дизельной фракции с требуемыми характеристиками.

В научной литературе процесс окислительного обессеривания моторных топлив представлен единичными работами, в частности серией работ Yong Lu с соавторами по аэробному обессериванию топлив в присутствии  $\text{Cu-CeO}_2$ ,  $\text{Pt-CeO}_2$  и  $\text{Cu-Al-Zn}$  катализаторов [7, 8]. Эти публикации продемонстрировали принципиальную возможность селективного окисления серосодержащих органических молекул в  $\text{SO}_2$  на указанных катализаторах в присутствии незначительных количеств воздуха при температуре 300°C и атмосферном давлении. Так, катализатор состава  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проявил высокую реакционную способность в окислительном обессеривании дизельных топлив и обеспечил 79 % эффективность удаления серы, что несколько выше по сравнению с 70%, достигаемыми в присутствии  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  катализаторов [8]. Yong Lu с соавторами [7, 8] предполагали, что это связано с большей активностью  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  в отношении окисления олефинов, что приводит к уменьшению количества кислорода, который может быть израсходован на окисление сераорганических молекул. В действительности же, в работах [7, 8] приводятся невысокие значения по расходованию кислорода на окисление сераорганических молекул при достаточно незначительном сжигании углеводородной части топлива. Например, при 99% конверсии бензотиофена расходование кислорода для  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  составляло около 52% (при  $\text{O}_2/\text{S}=20$ ,  $\text{WHSV}=20 \text{ h}^{-1}$ ), а для  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  - 30% ( $\text{O}_2/\text{S}=35$ ,  $\text{WHSV}=10 \text{ h}^{-1}$ ), а сжигание топлива не превышало 0.65 и 0.94 мас.%, соответственно [8]. Следовательно, причина меньшей эффективности  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  связана не с их высокой способностью к окислению углеводородных топлив.

По нашему мнению, различие в каталитической активности  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  и  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть связано с меньшим содержанием меди (8.8 и 38 мас.%, соответственно [8]). Известно, что медь как в металлическом, так и оксидном состоянии взаимодействует с сераорганическими молекулами с образованием сульфидов [9]. Кроме того, высокая активность  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора обусловлена также сорбционными свойствами  $\text{ZnO}$ . Оксид цинка, как известно, используется в качестве  $\text{H}_2\text{S}$  сорбента в S-Zorb процессе компании Phillips Petroleum (сейчас Conoco-Phillips), предназначенном для глубокой очистки дизельных фракции [10,11], и в процессах очистки горячих газов [12, 13]. Принимая во внимание все вышесказанное, высокая активность катализатора  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  вероятно обеспечивается его сорбционными свойствами.

Не исключено, что стадия сорбция серосодержащих молекул на поверхности катализатора является первой стадией процесса окислительного обессеривания моторных топлив. Образующиеся при этом поверхностные серосодержащие комплексы далее окисляются с выделением  $\text{SO}_2$ . Целью данной работы было исследование химического и фазового состава катализатора  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного добавками бора и молибдена, после его тестирования в окислительном обессеривании модельных серосодержащих смесей и дизельного топлива и их сопоставление с характеристиками исходного катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  катализатор был синтезирован методом осаждения и промодифицирован добавками  $\text{MoO}_3$  и В. Добавки  $\text{MoO}_3$  и В вводили с целью повышения сорбционной способности и кислотности катализатора  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , соответственно.

Для получения отработанных катализаторов, свежий катализатор тестировали в процессе окислительного обессеривания модельного углеводородного топлива и дизельного топлива. В качестве модельного топлива использовалась смесь толуола с серосодержащими молекулами (дибензотиофен, тиофен, 4,6-диметилдобензотиофен). Концентрация серы в нем составляла 0.09-0.10 вес.%. В качестве реального топлива использовали прямгонное дизельное топливо, концентрация серы в котором была на уровне 1.0 вес.%. Эксперименты проводили в проточном реакторе, помещенном в печь с кипящим слоем кварцевого песка для равномерного распределения температуры в реакторе. Навеска катализатора составляла 2 г, фракционный состав 0.5-1.0 мм. Соотношение  $\text{O}_2/\text{S}$  было 120, скорость потока газа –  $3000 \text{ ч}^{-1}$ , весовая нагрузка топлива на катализатор –  $6 \text{ ч}^{-1}$ , диапазон температур –  $245\text{-}430^\circ\text{C}$ . Химический состав ката-

лизаторов исследовали методом атомно-адсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью PERKIN ELMER ICP-OES спектрометра OPTIMA 4300DV после растворения образцов в смеси серной кислоты.

Анализ содержания серы и углерода в отработанном катализаторе определяли с помощью анализатора «Vario MicroCube» (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) путем сжигания пробы в атмосфере кислорода и разделения продуктов температурно-программируемой десорбцией с последующим детектированием с помощью катарометра.

Текстуальные свойства катализаторов изучали по изотерме адсорбции азота при 77К, используя автоматическую адсорбционную установку ASAP-2400. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Prazisionmechanik) с использованием монохроматизированного  $\text{Co K}_\alpha$ -излучения. Идентификацию фазового состава проводили по дифракционным картинкам, снятым в области углов  $2\theta$   $20\text{-}80^\circ$  со скоростью движения счетчика  $1^\circ/\text{мин}$ , сопоставляя их с базой данных JCPDS (PCPDF Win. Ver 1.30, JCPDS ICDD, Swarthmore, PA, USA, 1997). Дифференциально-термический анализ (ДТА-ТГ) проводился на установке NETZSCH STA 409 PG. Масс-спектры продуктов термической деструкции регистрировали на масс-спектрометрической приставке QMS 403 Aeolos при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ в диапазоне сканирования 1-300 а.е.м. Образец (25 мг, фракционный состав  $<0,25 \text{ мм}$ ) помещали в тигель. Анализ проводился в потоке кислорода (15 мл/мин) и гелия (50 мл/мин), со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и диапазоном температур  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Основные характеристики свежих и отработанных катализаторов, а также условия их предварительной обработки и тестирования в реакции окислительного обессеривания приведены в Таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

По данным рентгенофазового анализа, свежий катализатор  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированный добавками молибдена и бора, содержит в качестве основной фазы  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  шпинель. Помимо нее по дифракционной картине катализатора было обнаружено присутствие в нем окристаллизованных фаз оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$ , в то время как рефлексы окристаллизованной фазы  $\text{ZnO}$  не были зафиксированы. Отсутствие  $\text{ZnO}$  в дифрактограмме образца можно объяснить: 1) формированием высокодисперсных частиц  $\text{ZnO}$  размером менее 5 нм; 2) стабилизацией катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в решетке  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  шпинели.

При обработке в восстановительной среде, такой как углеводороды и водород, часть компонентов катализатора может подвергаться восстано-

Таблица. Основные характеристики катализаторов и условия их предварительной обработки

№	Состав смеси, использованной для обработки	Фазовый состав	Текстурные характеристики		Содержание элементов в отработанном катализаторе, мас. %			Каталитические характеристики при $T_{400}^{\circ}\text{C}$		
			$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	С	Н	S	$X_{\text{SO}_2}$ , %	$X_{\text{S}}$ , %	$X_{\text{Fuel}}$ , %
1	Исходный образец	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CuO MoO <sub>3</sub>	35	0.16	-	-	-	-	-	-
2	H <sub>2</sub>	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu (H <sub>50.5</sub> =200)	59	0.21	-	-	-	-	-	-
3	Тиофен-Толуол (0.1 вес.% S)	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu (H <sub>50.5</sub> =600) Cu <sub>2</sub> O (H <sub>49.5</sub> =25)	50	0.20	7.22±0.03	0.30±0.01	0.85±0.04	14.5	33.2	3.9
4	ДБТ-Толуол (0.1 вес.% S)	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> O (H <sub>49.5</sub> =25)	31	0.14	3.90±0.03	0.42±0.01	1.96±0.02	29.7	59.5	4.5
5	4,6-ДМДБТ-Толуол (0.1 вес.% S)	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu (H <sub>50.5</sub> =400) Cu <sub>2</sub> O (H <sub>49.5</sub> =70)	41	0.18	5.61±0.07	0.30±0.01	1.55±0.03	99.9	70.2	4.5
6	ДТ (1.0 вес.% S)	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu (H <sub>50.5</sub> =190)	14	0.04	20.46±0.01	0.47±0.01	3.23±0.07	18.6	55.8	2.2

лению. Например, при восстановлении катализатора CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного добавками молибдена и бора, в потоке водорода (10% H<sub>2</sub>+He) при 300°C наблюдается формирование частиц металлической меди с размером частиц 25 нм. Учитывая, что фаза (Cu,Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинели идентифицируется в составе катализатора, можно предположить, что частицы Cu<sup>0</sup> образуются в результате восстановления CuO.

В модифицированных добавками MoO<sub>3</sub> и В катализаторах CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые прошли тестирование в окислительном обессеривании индивидуальных серосодержащих молекул (тиофент, ДБТ, 4,6-ДМДБТ) и дизельном топливе, с помощью РФА фиксируется фаза шпинели (Cu,Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Cu<sub>2</sub>O и/или Cu<sup>0</sup>. Отметим, что содержание Cu<sup>0</sup>, представленное в Таблице в виде интенсивности основного рефлекса при  $2\theta=50.5^{\circ}$  в условных единицах, варьируется в широких пределах (от 0 до 600) и не коррелирует как с реакционной способностью серосодержащих молекул к окислению [2], так и восстановительной активностью углеводородов (толуол < C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-алканы). Отметим, что содержание металлической меди по данным РФА в отработанных катализаторах сопоставимо или существенно превышает ее содержание в катализаторе, восстановленном при 300°C. Большее содержание металлической меди объясняется большей температурой реакционной среды – 400°C. Окристаллизованные фазы сульфидов, сульфитов и сульфатов в отработанных катализаторах не наблюдаются. Однако CHNS анализ отработанных образцов зафиксировал присутствие в них серы и углерода. Поэтому можно предположить, что в ходе реакции происходит их накопле-

ние в катализаторе в виде поверхностных серу- и углеродсодержащих соединений. Для идентификации этих соединений был применен дифференциально-термический анализ с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы.

На рисунке представлены результаты дифференциально-термического анализа свежего (1), восстановленного (2) и отработанного (3-6) катализатора CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного добавками молибдена и бора.

В ходе ДТА-MS анализа свежего катализатора CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного добавками молибдена и бора, наблюдается незначительная потеря массы в области температур 100-120°C и выше 825°C. Низкотемпературный пик обусловлен десорбцией воды, адсорбированной на поверхности катализатора. Высокотемпературный пик, который сопровождается поглощением тепла, связан с началом фазового перехода оксида алюминия:  $\gamma$ -модификации в  $\alpha$ -фазу.

Помимо высокотемпературного пика в области 825°C, на кривых ТГ и ДТГ катализатора CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного MoO<sub>3</sub>-В и затем восстановленного в водороде, четко фиксируются два пика увеличения массы с максимумами в области температур 160 и 295°C. Эти пики коррелируют со слабыми экзотермическими эффектами, фиксируемыми на кривой ДТА. Сопоставляя температурный интервал увеличения массы образца с данными о его фазовом составе, можно констатировать, что описанные закономерности ДТА-MS анализа восстановленного катализатора соответствуют двухстадийному окислению частиц Cu<sup>0</sup> до Cu<sub>2</sub>O и затем до CuO в соответствии с уравнениями реакции:

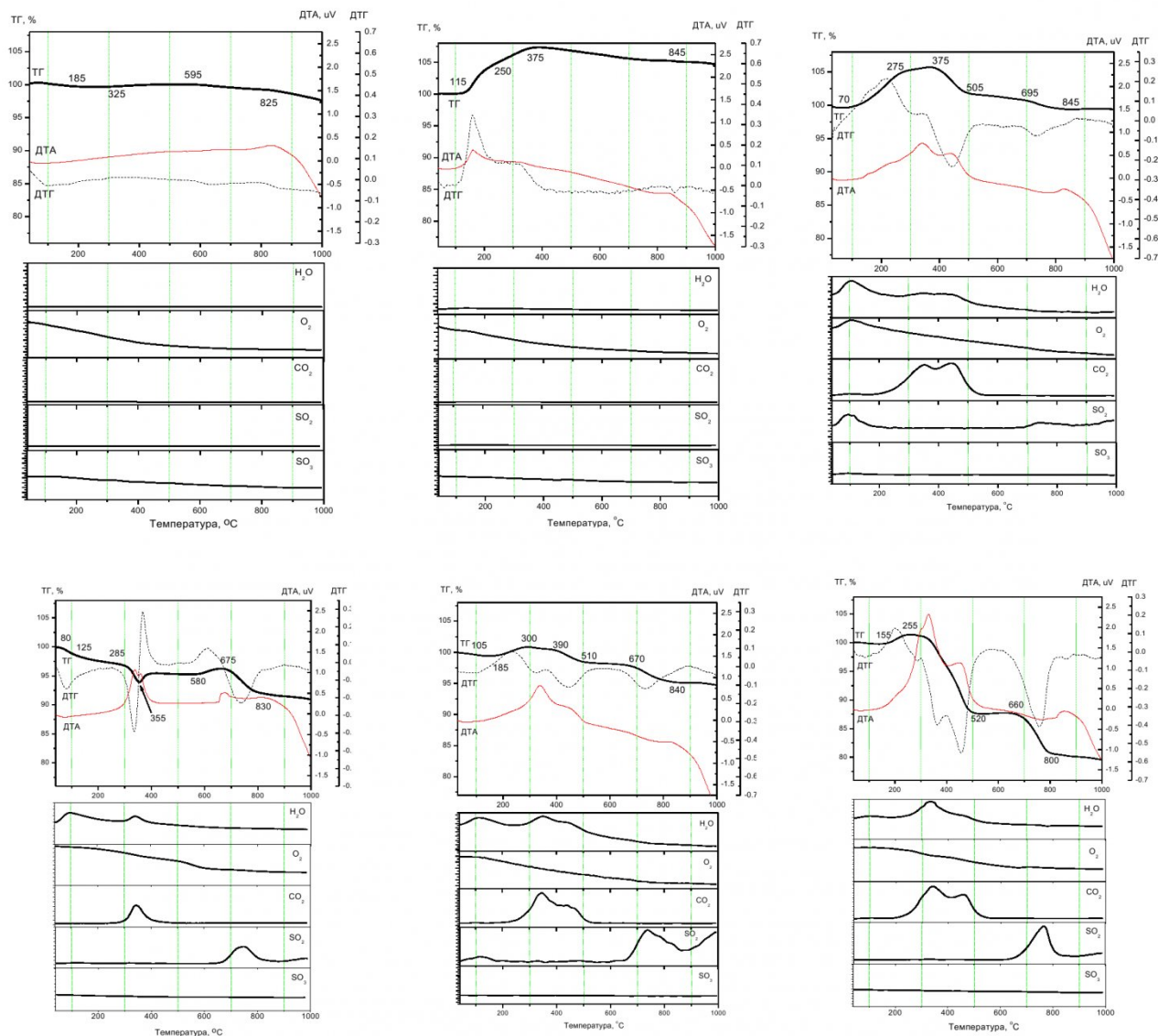
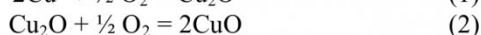


Рис.1. Данные ДТА-ТГ катализатора № 1-6 Таблицы



Первая реакция начинается при температурах выше 100°C, а завершается процесс окисления частиц  $\text{Cu}^0$  при 400°C. Это предположение хорошо согласуется с данными *in situ* РФА по восстановлению  $\text{CuO}$  и реокислению образующихся  $\text{Cu}^0$  [14], согласно которым  $\text{Cu}_2\text{O}$  является устойчивой фазой в ходе окисления  $\text{Cu}^0$ .

Форма кривых ТГ, ДТГ и ДТА, фиксируемых в ходе ДТА-МС анализа отработанных катализаторов  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированных  $\text{MoO}_3$ -В, имеют ряд особенностей по сравнению со свежим катализатором. Во-первых, для всех отработанных катализаторов в ходе ДТА-МС анализа фиксируется потеря массы в области низких температур (до 100°C), при этом масс-спектрометрический анализ газовой фазы фиксирует выделение воды. Это указывает на десорбцию воды с поверхности катализаторов, причем ее

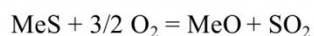
содержание выше по сравнению со свежим и регенерированным катализаторами. Следовательно, в процессе окислительной десульфуризации углеводородных топлив происходит образование воды, которая остается в адсорбированном состоянии на поверхности катализатора.

Во-вторых, форма кривых в области 200-600°C существенным образом зависит как от природы серосодержащего соединения (тиофен, ДБТ, 4,6ДМДБТ), так и природы углеводородной среды (толуол, дизельное топливо). В этой области на кривых ДТА-МС фиксируется суперпозиция двух процессов, преобладание одного из них оказывает влияние на форму кривых ТГ, ДТГ и ДТА. В этой ситуации, только масс-спектрометрический анализ газовой фазы позволяет идентифицировать процессы, фиксируемые на кривых ДТА анализа, а следовательно определить природу соединений в виде, которых сера и углерод накапливаются на поверхности катализатора. Первый процесс связан

с окислением частиц  $\text{Cu}^0$  и/или  $\text{Cu}_2\text{O}$  и характеризуется увеличением массы образца и выделением тепла. Вторым процессом является глубокое окисление сконденсированных углеводородных фрагментов до диоксида углерода и воды, которое протекает с потерей массы и выделением тепла. Температурная область выгорания сконденсированного кокса зависит, как известно [15], от степени его сконденсированности. В частности, увеличение степени сконденсированности кокса, которое характеризуется увеличением соотношения С/Н, приводит к сдвигу температур полного выгорания кокса в высокотемпературную область. В наших отработанных катализаторах слабо- и сильноконденсированный кокс выгорают при температурах 300-350 и 450-500°C, соответственно, а их количества зависят от природы серосодержащего соединения. Отметим, что с поверхности образца №4, который тестировали в окислении ДВТ, в ходе ДТА-MS анализа удалялся только слабоконденсированный кокс (при температуре около 355°C). В то время как, для образцов №3, 5 и 6 характерно присутствие обеих форм кокса, однако максимальное количество конденсированного кокса наблюдается для образца №3, протестированного в окислении тиафена.

Данные ДТА-MS анализа коррелируют с содержанием углерода и водорода в них. Так, для образца №4 наблюдается по данным CHNS анализа минимальное соотношение С/Н (равное 0.77), а для образца №3 – оно максимально и составляет 2.0. Кроме того, в температурной области выгорания конденсированных углеродных фрагментов (300-500°C) в газовой фазе не зафиксировано соединений серы –  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Следовательно, эти фрагменты конденсированного кокса не содержат серы и могли накопиться на поверхности катализатора в результате реакций гидрогенолиза С-С в сероорганическом соединении или крекинга углеводородной части топлива.

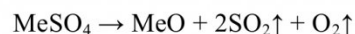
В-третьих, для образцов №3 и № 5, протестированных в окислении тиафена и 4,6ДМ-ДБТ, на кривых ТГ наблюдается уменьшение массы образцов при температурах 80-120°C с одновременным выделением диоксида серы. Выделение  $\text{SO}_2$  в низкотемпературной области можно объяснить окислением поверхностных сульфидов/полисульфидов меди и цинка, образующихся в ходе окислительной десульфуризации углеводородных топлив, в соответствии с уравнением реакции:



Отметим, что содержание сульфидной/полисульфидной серы максимально в случае окисления тиафена. Таким образом, можно предположить, что окисление тиафена при окислительной десульфуризации модельного топлива протекает через его адсорбцию на поверхности катализатора, а образующиеся при этом поверхностные сульфиды/полисульфиды являются доста-

точно стабильными.

В-четвертых, в высокотемпературной области ДТА-MS анализа наблюдается потеря массы отработанных образцов № 4, 5 и 6. Однако, в отличие свежего и восстановленного образца потеря массы начинается при более низких температурах - при 670°C (вместо 825°C) и сопровождается выделением  $\text{SO}_2$  в газовую среду. Можно предположить, что при температуре 670-825°C протекает разложение поверхностных сульфатов Cu, Zn, Al, образующихся из соответствующих оксидов в ходе реакции окислительного обессеривания серосодержащих молекул в толуоле. Разложение сульфатов протекает в соответствии с уравнениями реакции:



Содержание сульфатов в отработанных катализаторах по данным ДТА-MS увеличивается в ряду: тиафен <ДБТ<4,6ДМ-ДБТ и коррелирует с содержанием серы, определяемым с помощью CHNS анализа. Учитывая, что в данном ряду наблюдается увеличение каталитической активности катализатора  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  модифицированного В и  $\text{MoO}_3$ , то можно предположить, что окисление сероорганических молекул усиливается с увеличением полицикличности сероорганического соединения и протекает через образование их сульфонов и сульфоксидов, адсорбированных на поверхности. Разложение последних в ходе ОДС реакции приводит к сульфатированию поверхности катализатора.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ДТА-MS анализа изучена природа серу- и углеродсодержащих соединений, накопившихся на поверхности катализатора  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного  $\text{MoO}_3$  и В, в ходе реакций окислительной десульфуризации тиафена, ДВТ и 4,6-ДМДБТ, растворенных в толуоле или дизельной фракции. Изучен так же генезис активной фазы катализатора в ходе реакции окислительной десульфуризации.

Показано, что в ходе окислительного обессеривания модельного углеводородного топлива и дизельной фракции на катализаторе происходят следующие процессы.

- 1) Восстановление оксида меди углеводородами до металла;
- 2) Образование поверхностных сульфидов/полисульфидов, наиболее характерное для удаления тиафена и 4,6-ДМДБТ и обусловленное адсорбцией серосодержащих молекул и их последующим превращением по реакции крекинга; сульфиды/полисульфиды слабо связаны с поверхностью катализатора и удаляются с нее в потоке воздуха (ДТА анализ) при температурах до 150°C;
- 3) Накопление углеводородных фрагментов на поверхности катализатора, которое связано как с адсорбцией серосодержащих молекул, так и с адсорбцией продуктов крекинга углеводородов. Эти продукты удаляются с поверхности

катализатора при температурах 300 – 500°C с выделением CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в газовую фазу;

4) Образование поверхностных сульфатов металлов, вероятно в результате окисления адсорбированных серусодержащих молекул кислорода из газовой фазы или с катализатора;

Сульфаты разлагаются при температурах 670°C и выше с выделением SO<sub>2</sub> в газовую фазу.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования Кемеровского научного центра СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production / Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. // *Catalysis Today*. 2010. – 153. – P.1-68.
- On novel processes for removing sulfur from refinery streams / Eri Ito, J.A. Rob van Veen. / Eri Ito, J.A. // *Catalysis Today*. – 2006. – 116. – P.446-460.
- Катализатор, способ его получения, способ получения носителя для этого катализатора и процесс гидрообессеривания дизельных фракций / С.А.Яшник, З.Р.Исмагилов, Т.А.Суровцева, А.С.Носков, Г.А.Бухтиярова. // Пат.РФ 2313389, В01J 23/88, заявка № 2006136220, приоритет от 13.10.2006. опубл. 27.12.2007 Бюл. №36
- Катализатор, способ получения носителя, способ получения катализатора и процесс гидрообессеривания дизельных фракций / С.А.Яшник, З.Р.Исмагилов, Т.А.Суровцева, А.С.Носков, Г.А.Бухтиярова. // Пат.РФ 2311959, В01J 23/88, заявка № 2006136219, приоритет от 13.10.2006. опубл. 10.12.2007 Бюл. №34
- Deep desulphurization of Diesel Fuels on Bifunctional Monolithic Nanostructured Pt zeolite Catalysts / Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I., Stadnichenko A.I., Kriventsov V.V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J.A.. // *Catal. Today*, 2009, V.144, p.235-250
- Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels / Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, and O.R. Koseoglu. // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 2011. – 53. – P.199-255.
- Hydrotalcite-like Compounds Derived CuZnAl Oxide Catalysts for Aerobic Oxidative Removal of Gasoline-Range Organosulfur Compounds / L. Gao, Y. Tang, Q. Xue, Ye Liu and Y. Lu. // *Energy and Fuels*. – 2009. – 23. – P.624-630.
- Aerobic Oxidative Desulfurization: A Promising Approach for Sulfur Removal from Fuels // Y. Lu, Ya Wang, L. Gao, J. Chen, J. Mao, Q. Xue, Ye Liu, H. Wu, G. Gao and M. He. // *ChemSusChem*. – 2008. – 1. – P.302-306.
- Adsorption of thiophene and dibenzothiophene on highly dispersed Cu/ZrO<sub>2</sub> adsorbents. // Baeza P., Aguila G., Vargas G., Ojeda J., Araya P. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – 111.– P.133–140
- Funakoshi I.Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil / Funakoshi I., Aida T. // US Patent 5,753,102.
- Sulfur removal process nears commercialization / J. Gislason, Phillips. // *Oil Gas J.* – 2001. – 99. – P.72–76.
- Hot gas desulfurization with vanadium-promoted zinc ferrite sorbents. / Akyurtlu J.F., Akyurtlu A. // *Gas Sep. Purif.* – 1995. – 9 (I). – P.17-25
- New development of zinc-based sorbents for hot gas desulfurization. / Xuepeng Bu, Youju Ying, Xuguo Ji, Cuiqing Zhang, Wanwang Peng. // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – 88. – P.143–146
- Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: in situ time-resolved XRD studies. / J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M.Perez, A.I. Frenkel. // *Catalysis Letters*. – 85. – P.247-254
- Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. / Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato. // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – 126. – P.343-349

Авторы статьи:

Яшник  
Светлана Анатольевна,  
к.х.н., старший научный  
сотрудник Института катализа СО РАН,  
email:[yashnik@catalysis.ru](mailto:yashnik@catalysis.ru)

Сальников  
Антон Васильевич,  
аспирант, младший научный сотрудник Института катализа СО РАН,  
email:[salnikov@catalysis.ru](mailto:salnikov@catalysis.ru)

Керженцев  
Михаил Анатольевич,  
к.х.н., старший научный сотрудник Института катализа СО РАН,  
email:[ma\\_k@catalysis.ru](mailto:ma_k@catalysis.ru)

Хитцова  
Людмила Михайловна,  
ведущий инженер ЦКП КемНЦ СО РАН,  
г. Кемерово,  
email:[hitluda@mail.ru](mailto:hitluda@mail.ru)

Мальшева  
Валентина Юрьевна,  
ведущий инженер ЦКП КемНЦ СО РАН, email:  
[v23091@yandex.ru](mailto:v23091@yandex.ru)

Теряева  
Татьяна Николаевна  
д.т.н., проф. каф. углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды КузГТУ,  
email:[tnt.tppm@kuzstu.ru](mailto:tnt.tppm@kuzstu.ru)

Исмагилов  
Зинфер Ришатович,  
член-корр. РАН, д.х.н., проф., директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
email:[IsmagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru)