

УДК 541.128.13

© 1992 г.

**МЕХАНИЗМ ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Старцев А. Н.

Рассмотрено строение сульфидного биметаллического соединения (СБМС) – активного компонента катализаторов гидрообессеривания. Проанализированы основные закономерности реакции гидрогенолиза тиофена на хорошо охарактеризованных сульфидных катализаторах. Рассмотрен и обоснован синхронный механизм взаимодействия молекулы тиофена с водородом в координационной сфере СБМС.

Библиография – 143 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	332
II. Общие закономерности гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах	333
III. Строение активного компонента катализаторов гидрообессеривания	336
IV. Механизм реакции гидрогенолиза тиофена	344
V. Заключение	352

I. ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенолиз C–S-связи сероорганических соединений является одной из ключевых реакций, протекающих при гидроочистке нефтяных фракций. В настоящее время по объему перерабатываемого сырья процессы гидроочистки занимают ведущее место и их мощности растут более высокими темпами по сравнению с другими процессами нефтепереработки. Именно большим практическим значением процессов гидропереработки нефтяных фракций объясняется повышенный интерес исследователей к изучению строения активного компонента катализаторов гидроочистки и механизму их действия [1–25].

Выявить механизм катализитической реакции в гетерогенной системе существенно сложнее по сравнению с гомогенной. Несмотря на большие возможности, которые создают появившиеся в последнее время физические методы исследования поверхности твердых катализаторов, получение детальной информации о строении активных образований затруднено из-за неоднородного химического состава поверхностных соединений в реальных гетерогенных катализаторах. Часть из этих соединений может быть вообще неактивна в катализе, а различные по строению поверхностные образования могут катализировать данное химическое превращение по различным направлениям и механизмам. Немаловажное значение имеет воздействие реакционной среды на катализатор, когда в условиях катализитической реакции при высоких температурах и давлении один тип поверхностных соединений трансформируется в другой, что вызывает изменение механизма изучаемой реакции. В связи с этим возникает проблема синтеза высокоактивных катализаторов, содержащих преимущественно поверхностные образования одного типа, ответственных

венные за протекание именно данной катализитической реакции, а также проблема контроля за состоянием поверхности катализатора в условиях реакции.

Как известно, все процессы гидропереработки нефтяных фракций осуществляют на однотипных катализитических системах, в основе которых лежит композиция из Mo (или W) с Ni (или Co) в сульфидной форме. В ряде обзоров и монографий [1–25] обобщены результаты многочисленных оригинальных работ по синтезу и свойствам сульфидных катализаторов гидрообессеривания (или гидродесульфуризации, ГДС), строению их активного компонента и механизму катализитического действия. В каждом из обзоров, отражающих те или иные аспекты действия катализаторов ГДС, авторы формируют и отстаивают свою точку зрения о механизме их действия, приводя дополнительные аргументы из смежных областей химии. Тем не менее все эти работы базируются на двух основных гипотезах: 1) активным компонентом является Mo(W), а Ni(Co) отводится роль промотора; 2) реакция ГДС протекает с участием анионных вакансий $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ по окислительно-восстановительному механизму.

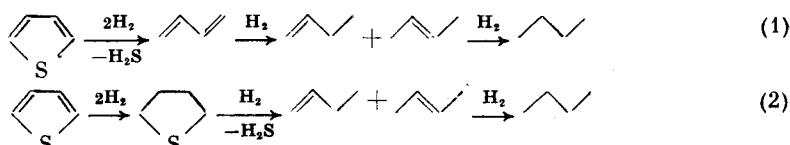
В настоящем обзоре сделана попытка критического анализа этих гипотез и предложен новый механизм действия катализаторов ГДС. В его основе лежат работы, выполненные в Институте катализа СО РАН, в которых были синтезированы и охарактеризованы высокоактивные сульфидные катализаторы ГДС, полученные закреплением металлокомплексов Mo, W, Ni и Co на поверхности различных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , новый углеродный материал «Сибунит») с последующим разложением поверхностных соединений в H_2S .

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Среди многочисленных реакций, протекающих при гидрообессеривании нефтяных фракций, самые медленные — реакции гидрогенолиза тиофена и его производных, поскольку ароматический характер тиофенового кольца затрудняет элиминирование серы из молекулы. Поэтому гидрогенолиз тиофена и его производных является общепринятым тестом для характеристики свойств катализаторов ГДС. С научной точки зрения для изучения механизма гидрогенолиза C—S-связи наиболее пригодна молекула незамещенного тиофена, поскольку заместители в тиофеновом кольце могут существенно влиять на координацию молекулы по отношению к активному центру.

Гидроочистку нефтяного сырья проводят при температурах 300–400° С и давлении H_2 2–10 МПа [1]. В условиях процесса катализатор находится в сульфидной форме. В зависимости от типа перерабатываемого сырья межрегенерационный пробег катализатора составляет от нескольких месяцев до нескольких лет, причем удельный расход катализатора колеблется в пределах 15–60 г на 1 м³ перерабатываемого сырья [26]. Эти данные говорят о высокой устойчивости катализаторов к отравлению и закоксовыванию и о высокой термической стабильности активного компонента в условиях процесса.

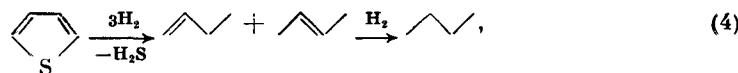
В настоящее время в литературе обсуждается преимущественно два возможных пути превращения тиофена на сульфидных катализаторах [16]:



В этих случаях промежуточными продуктами являются соответственно бутадиен и тетрагидротиофиен (ТГТ), которые десорбируются с поверхности катализатора и могут быть зарегистрированы в газовой фазе. В качестве варианта схемы (2) рассматривается также возможность протекания реакции по схеме



где T — тиофиен [6]. Однако существует и третий путь гидрогенолиза тиофена [27]:



при котором насыщение тиофенового кольца и гидрогенолиз $C-S$ -связи осуществляются на одном активном центре без выхода промежуточных продуктов в газовую фазу. Этот случай реализуется на сульфидных моно- и биметаллических катализаторах, как массивных [28], так и нанесенных различными методами на SiO_2 [29], Al_2O_3 [30] и углеродный носитель «Сибунит» [31]. Катализаторы перед испытанием обрабатывали в H_2S при $400^\circ C$, что обеспечивало стационарный уровень их активности [27–31]. Специальными экспериментами было показано [32], что такое течение реакции не является следствием специфических условий проведения процесса. Отсутствие бутадиена и ТГТ в качестве промежуточных продуктов гидрогенолиза тиофена отмечалось также в других работах (см. например, [33, 34]), где изучали стационарную активность катализаторов. К вопросу о возможных путях превращения тиофена мы вернемся после обсуждения механизма реакции.

Как уже отмечалось выше, невозможно установить механизм действия твердых катализаторов, не зная строения активного компонента. Традиционные методы приготовления катализаторов ГДС основаны на пропитке уже сформованного носителя растворами солей соответствующих металлов с последующей сушкой, прокаливанием и осернением. Этот метод не позволяет целенаправленно задавать состав активного компонента или его непосредственного предшественника [35]. Основная причина этого заключается, по-видимому, в сложности физико-химических превращений наносимых соединений переходных металлов, включающих трудно контролируемые процессы массопереноса и высокотемпературного химического взаимодействия по типу твердое тело — твердое тело.

Для приготовления катализаторов с достаточно однородным составом поверхностных активных соединений весьма продуктивным оказался подход, разработанный Ермаковым с соавт. [36, 37], который заключается в закреплении на поверхности носителей металлокомплексов определенного состава с их последующим разложением в контролируемых условиях. Этот подход был использован и для приготовления высокодисперсных сульфидных катализаторов [29, 30, 38, 39].

Катализаторы готовят в несколько стадий. Сначала на носителе (SiO_2 [29, 38, 39] или $\gamma-Al_2O_3$ [30]) закрепляют металлоорганические или комплексные соединения Mo или W, а затем, после соответствующей обработки на Mo- или W-содержащий носитель наносят Ni или Co также в виде металлоорганических или комплексных соединений. В ряде случаев [30] нанесение Ni(Co) осуществляли в условиях, обеспечивающих их сорбцию на поверхностных соединениях Mo. После сушки катализаторы осерняют в H_2S при $400^\circ C$, что обеспечивает стационарный уровень их активности в реакции гидрогенолиза тиофена.

Таблица 1

Удельная (УКА) и атомная (АКА) активности биметаллических сульфидных катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена при 300° С и энергия связи (E_{cb}) электронов на уровне $Ni\ 2p_{3/2}$ [27–31, 38–41]

Состав и метод приготовления катализаторов *	УКА моль C_4H_4S г-ат $(Ni + M) \cdot c \times 10^4$	АКА моль C_4H_4S г-ат $Ni \cdot c \cdot 10^3$	$E_{cb}^{**} Ni\ 2p_{3/2}$, эВ
0,18Ni/WS ₂ ($S_{уд} = 10\ m^2/g$)	8,3 ***	28	853,8
0,60Ni/WS ₂ ($S_{уд} = 39\ m^2/g$)	6,7 ***	25	854,0
(0,5Ni; 3,2W)/SiO ₂ (МКП)	156	48	854,0
(1,0Ni; 6,4W)/SiO ₂ (СТ)	5	15	—
(1,2Ni; 8,0W)/Al ₂ O ₃ (СТ)	48	16	—
(0,8Ni; 4,2W)/Сибунит (СТ)	110	30	853,9
0,3Ni/MoS ₂ ($S_{уд} = 9,0\ m^2/g$)	2,3 ***	4	853,9
(1,2Ni; 8,0Mo)/SiO ₂ (МКП)	89	16	853,9
(0,8Ni; 2,3Mo)/SiO ₂ (СТ)	30	8	—
(1,5Ni; 7,5Mo)/Al ₂ O ₃ (МКП)	103	42	854,2
(1,5Ni; 7,5Mo)/Al ₂ O ₃ (СТ)	21	9	854,0
(0,6Ni; 4,0Mo)/«Сибунит» (СТ)	116	59	854,0

* Цифра перед символом элемента означает содержание металла в катализаторе, мас. %.
** $E_{cb} Ni\ 2p_{3/2}$ в α -NiS составляет 853,0 эВ, а в $(NH_4)_2[Ni(WS_4)_2]$ — 853,8 эВ [38–41].

*** Здесь УКА в $\frac{\text{моль } C_4H_4S}{m^2 \cdot c} \cdot 10^4$.

Наряду с катализаторами металлокомплексного происхождения (МКП) были изучены стандартные катализаторы, приготовленные традиционным методом пропитки (СТ). Среди последних наибольшей активностью обладали катализаторы, полученные однократной пропиткой носителя по влагоемкости водным раствором солей двух металлов с последующей сушкой под ИК-лампой, прокаливанием на воздухе при 500° С и осернением в H₂S при 400° С. Однако активность стандартных катализаторов, приготовленных в оптимальных условиях, была всегда ниже активности образцов металлокомплексного происхождения [35].

Удельная активность нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃ биметаллических сульфидных катализаторов МКП заметно выше, чем катализаторов СТ близкого химического состава (табл. 1). Во всех случаях наибольший синергический эффект наблюдался при атомном отношении Ni(Co) : : Mo(W) = 1 : 2, что соответствует большинству известных данных [8–14, 21]. Активность уменьшается в ряду (Ni, W) > (Ni, Mo) > (Co, Mo) > (Co, W).

Образцы близкого химического состава, нанесенные на SiO₂ и Al₂O₃ одинаковым способом, имеют приблизительно одинаковую УКА, однако УКА нанесенных на «Сибунит» катализаторов заметно выше. Возможные причины этого явления будут рассмотрены в следующем разделе.

Характернейшей чертой протекания реакции на всех изученных биметаллических катализаторах является уменьшение энергии активации со (117 ± 8) кДж/моль в интервале температур 225–300° С до (59 ± 8) кДж/моль в интервале 300–400° С (рис. 1). Такое уменьшение E_a не является следствием перехода реакции в диффузионную область, поскольку оно характерно для всех катализаторов, независимо от их пористой структуры и размера зерна, в том числе для массивных непористых катализаторов Ni/WS₂, Ni/MoS₂ и Co/MoS₂, которые обладают низкой удельной активностью [29]. По-видимому, причину следует искать в изменении лимитирующей стадии реакции.

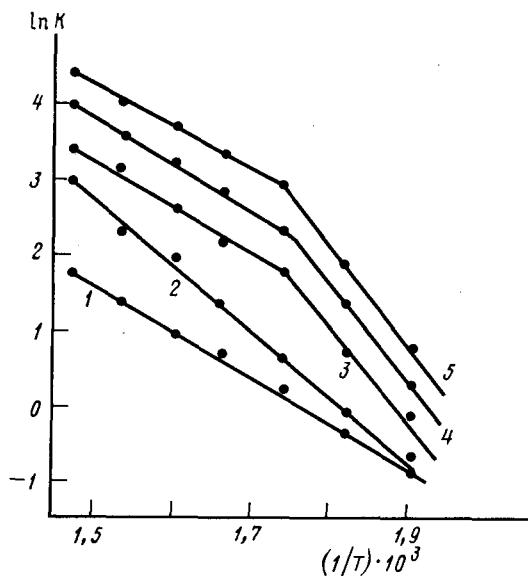


Рис. 1. Температурная зависимость скорости реакции гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах: 1 – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – Ni/MoS_2 ; 4 – $(\text{Co}-\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5 – $(\text{Ni}-\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ [29, 30]

Продукты гидрогенолиза тиофена как на моно-, так и на биметаллических сульфидных катализаторах, приготовленных различными методами и на разных носителях, содержат наряду с H_2S только бутены и бутан [27–31]. Тетрагидротиофен и бутадиен отсутствуют в продуктах реакции на стационарном уровне активности катализаторов. Следовые количества бутадиена были обнаружены лишь на самых активных ($\text{Ni}-\text{W}$) катализаторах при температуре 400° С и степени превращения тиофена 100 %. Отсутствие возможных интермедиатов в продуктах реакции не является следствием специфики условий ее проведения и большим избытком водорода, поскольку специальными экспериментами было показано [32], что достаточно высокий выход ТГТ может быть получен в тех же самых условиях на тех же самых катализаторах Ni/SiO_2 и Mo/SiO_2 , если после осернения катализаторы предварительно восстановить в H_2 при 400° С. Заметные количества бутадиена (наряду с ТГТ) были получены в тех же условиях на восстановленных цеолитных NiY и MoY катализаторах [32].

Таким образом, для сульфидных катализаторов (Ni , W), (Ni , Mo), (Co , Mo) и, в меньшей степени, (Co , W), нанесенных различными методами на Al_2O_3 , SiO_2 и «Сибунит», характерны одинаковые закономерности изменения их активности в реакции гидрогенолиза тиофена. По-видимому, это свидетельствует о том, что природа активного компонента не зависит от типа носителя и метода приготовления, которые влияют лишь на уровень активности катализаторов. Данное заключение не претендует на оригинальность, к аналогичному выводу легко приводит анализ обширного научного материала по этому вопросу.

III. СТРОЕНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

Интенсивному изучению строения активного компонента катализаторов ГДС способствовало появление в начале 70-х годов новых методов исследования поверхности твердых катализаторов. Согласно имеющейся

классификации [20], насчитывается 12 различных моделей строения активного компонента, которые появлялись в литературе по мере развития представлений о механизме действия катализаторов ГДС. Наибольшее распространение получила, по-видимому, модель «Со–Мо–S-фазы» [17, 19, 42–46], которая первоначально основывалась на результатах исследования катализаторов методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, а затем была подтверждена методом EXAFS.

Согласно модели «Со–Мо–S-фазы», активный компонент кристаллизуется в структурном типе MoS_2 , на боковой грани одиночного пакета которого локализованы атомы Со. В дальнейшем к аналогичным выводам пришли другие авторы [47–51]. Однако если подобие структур «Со–Мо–S-фазы» и MoS_2 не вызывает сомнения, то относительно мест локализации Со единого мнения нет.

Близкие по сути результаты о строении активного компонента катализаторов ГДС были получены в Институте катализа при изучении свойств высокоактивных катализаторов с достаточно однородным составом поверхностных соединений. На основании полученных данных была разработана модель строения активного компонента, которая получила название сульфидное биметаллическое соединение (СБМС). Рассмотрим характерные черты этой модели.

1. Морфология поверхности нанесенных сульфидных катализаторов

Интенсивное развитие метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) позволило достичь предела разрешающей способности электронного микроскопа [52]. Этот метод широко применяют для изучения поверхности нанесенных катализаторов, содержащих ультрадисперсные частицы размером менее 10 Å. При исследовании методом ПЭМВР сульфидных катализаторов ГДС различные авторы получили хорошо согласующиеся между собой результаты [31, 53–58]. При использовании для получения катализаторов различных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , «Сибунит», угли), на их поверхности независимо от метода приготовления были обнаружены морфологически однотипные структуры с характерным для массивных MoS_2 и WS_2 строением поверхностных частиц. Линейные размеры частиц могут изменяться в широких пределах в зависимости от типа носителя и метода приготовления катализаторов. В наиболее дисперсных катализаторах преобладают частицы размером не более 20–25 Å [56], при этом на поверхности могут также находиться как более мелкие (менее 10 Å), так и более крупные частицы (40–50 Å).

В большинстве случаев активный компонент представлен в виде одиночных пакетов MoS_2 (WS_2), стабилизация которого осуществляется благодаря его примыканию к поверхности носителя либо базальной плоскостью, либо боковой гранью. Упорядоченных структур, которые могли бы быть приписаны сульфидам Ni или Со, в высокоактивных катализаторах не обнаружено. Рассмотрим причины стабилизации высоко-дисперсных частиц на поверхности носителя.

Приведенные в табл. 2 и 3 структурные характеристики сульфидов и носителей говорят о близости структур MoS_2 (WS_2) и «Сибунита»: они относятся к одной и той же пространственной группе, кристаллизуются в слоистые гексагональные структуры, а межплоскостные расстояния в «Сибуните» близки к толщине одиночного пакета MoS_2 (WS_2). Такая близость типов структур и межатомных расстояний предполагает возможность эпитаксиального взаимодействия как базальных плоскостей, так и боковых граней. Именно эта картина и наблюдается на электронно-микроскопических снимках: одиночные пакеты активного компонента

Таблица 2

Структурные характеристики носителей, используемых для приготовления сульфидных катализаторов ГДС [31, 59, 60]

Носитель	SiO ₂	«Сибунит»	γ-Al ₂ O ₃ *
Структура	Аморфный, цепочки тетраэдров SiO ₄	Аморфный, слоистая гексагональная Графит	Кубическая плотноупакованная
Кристаллический аналог	Тридимит, кристобаллит		Шпинель MgAl ₂ O ₄
Межатомные расстояния, Å	Si(1)–O(1)=1,6; Si(1)–Si(2)= =O(4)–O(2)=3,2; O(1)–O(1)=2,7; Si(1)–O(2)=4,0	d ₀₀₂ =3,356 C–C=1,42	Al _o –Al _o =O–O=2,79 Al _o –O=1,98; Al _τ –O=1,71; Al _τ –Al _τ =3,42; Al _τ –Al _o =3,29; O–O=3,95, 4,83

* Al_o и Al_τ— атомы алюминия, которые в структуре шпинели занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции соответственно.

Таблица 3

Структурные характеристики сульфидов Mo, W и Ni [61]

Сульфид	MoS ₂	WS ₂	NiS
Структура	Слоистая гексагональная	Слоистая гексагональная	Плотнейшая гексагональная
Структурный тип	Молибденит MoS ₂	Молибденит MoS ₂	Арсенид NiAs
Параметры ячейки, Å	a=3,16; c=12,395	a=3,187; c=12,52	a=3,427; c=5,31
Межатомные расстояния, Å	Mo–Mo=S–S=3,16; Mo–S=2,35; S–S=2,96 (толщина пакета)	W–W=S–S=3,187; W–S=2,48; S–S=3,33 (толщина пакета)	Ni–Ni=S–S=2,65; Ni–S=2,38

располагаются вдоль краев углеродного носителя, повторяя их профиль [31]. По-видимому, ориентированное срастание активного компонента с поверхностью «Сибунита» обеспечивает предельную дисперсность катализаторов даже при их приготовлении методом пропитки и, как следствие, высокую активность в реакции гидрогенолиза тиофена (см. табл. 1).

Близкая картина наблюдается в случае сульфидных катализаторов, нанесенных на SiO₂ с использованием металлокомплексных предшественников. В аморфном SiO₂ отдельные тетраэдры SiO₄ соединяются друг с другом углами в бесконечные цепочки, которые, пересекаясь между собой, образуют преимущественно 6-членные звенья [60]. В создающихся при этом пространственных сетках межатомные расстояния O–O близки расстояниям S–S в структуре MoS₂(WS₂). Поэтому при разложении поверхностных металлокомплексов в атмосфере H₂S структура пакета MoS₂(WS₂) может формироваться без разрушения химической связи Si–O–M, образованной на стадии закрепления металлокомплексов. Таким образом и в этом случае возможно эпитаксиальное взаимодействие носителя с активным компонентом.

Иная картина характерна для катализаторов, нанесенных на γ-Al₂O₃. Несмотря на отсутствие геометрического соответствия структуры носи-

теля структуре MoS_2 (WS_2), можно тем не менее получить высокодисперсные сульфидные частицы, которые термически очень устойчивы и не спекаются в условиях катализитического процесса. По-видимому, для стабилизации высокодисперсного состояния достаточно либо взаимодействия базальных плоскостей активного компонента с поверхностью за счет ван-дер-ваальсовых сил, либо образования относительно небольшого числа связей типа $\text{Al}-\text{S}-\text{M}$ при контактировании боковых граней активного компонента с поверхностью Al_2O_3 [56].

Сравнение размеров частиц активного компонента на поверхности SiO_2 и Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных различными методами, позволяет сделать следующие выводы. Средний размер частиц в катализаторах, полученных на SiO_2 методом пропитки, заметно больше, чем в катализаторах МКП, что, по-видимому, наряду с неоднородным составом поверхностных соединений, может быть одной из причин их сравнительно низкой активности. Напротив, сульфидные частицы в нанесенных на Al_2O_3 катализаторах СТ и МКП имеют примерно одинаковый размер [56], поэтому более низкую активность пропиточных образцов можно объяснить, с одной стороны, неоднородностью состава сульфидных частиц, а с другой стороны, возможностью образования в процессе приготовления поверхностных соединений, не активных в катализе. По-видимому, наиболее благоприятная ситуация возникает при нанесении активной фазы на «Сибунит», когда простыми методами удается получить высокоактивные катализаторы. В этом случае геометрическое подобие структур носителя и активного компонента обеспечивает предельную дисперсность последнего, а углеродная природа носителя позволяет избежать формирования не активных в катализе фаз.

2. Электронное состояние металлов, входящих в состав активного компонента

Одним из основных методов изучения электронного состояния металлов в нанесенных катализаторах является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Исследование этим методом неорганических и координационных соединений переходных металлов показало, что энергия связи $E_{\text{св}}$ электронов на внутренних уровнях центрального атома является сложной функцией степени окисления металла и строения его первой координационной сферы [62].

Изучению сульфидных катализаторов методом РФЭС посвящено большое число работ (см., например, [55, 58, 63–66]). Чаще всего электронное состояние $\text{Mo}(\text{W})$ в биметаллических катализаторах соответствует их состоянию в массивном MoS_2 (WS_2). Состояние же $\text{Co}(\text{Ni})$ оценивают не столь однозначно. Дело в том, что после осернения пропиточных катализаторов линии $\text{Ni}2p$ и $\text{Co}2p$ в РФЭ-спектрах сильно уширяются, что, вероятнее всего, связано с наличием некоторого количества ионов $\text{Ni}(\text{Co})$ в кислородном окружении [55, 58, 63, 64, 66]. Поэтому изменения $E_{\text{св}}$ $\text{Ni}2p_{\frac{1}{2}}$ и $\text{Co}2p_{\frac{1}{2}}$ в биметаллических сульфидных катализаторах по сравнению с бинарными сульфидами не обнаруживается. В то же время заметное увеличение $E_{\text{св}}$ электронов на этих уровнях отмечено в работах [31, 40, 64, 65], причем линии $\text{Ni}2p$ и $\text{Co}2p$ в спектрах катализаторов МКП представлены достаточно узким и симметричным максимумом (рис. 2), что говорит об однородном окружении Co и Ni . Наличие дополнительного пика в спектрах пропиточных катализаторов в области больших $E_{\text{св}}$ указывает, что некоторое количество ионов $\text{Ni}(\text{Co})$ находится в кислородном окружении.

Заметное увеличение $E_{\text{св}}$ $\text{Ni}2p$ и $\text{Co}2p$ в биметаллических катализаторах по сравнению с бинарными массивными и нанесенными сульфидами

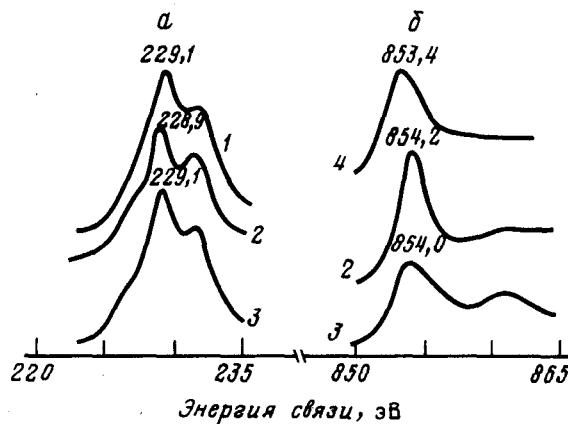


Рис. 2. Профиль линии Mo3d (a) и Ni2p (b) в РФЭ-спектрах сульфидных катализаторов [41]; 1 – 4,5 Mo/Al₂O₃ (МКП); 2 – (1,5 Ni; 4,5 Mo)/Al₂O₃ (МКП); 3 – (1,2 Ni; 6,0 Mo)/Al₂O₃ (СТ); 4 – 1,7 Ni/Al₂O₃ (МКП)

(табл. 1) интерпретировалось нами как понижение электронной плотности на атомах Ni или Co вследствие образования нового химического соединения – СБМС, в котором атомы Ni(Co) локализованы на боковой грани MoS₂(WS₂) [27, 31, 40]. Исходя из закономерностей изменения E_{cb} этим атомам Ni(Co) можно приписать формальный заряд 4+. Близкие значения E_{cb} Ni2p_{3/2} получены для аниона [Ni(WS₄)₂]²⁻ [40, 65], в котором Ni находится в центре плоского квадрата из атомов S.

3. Строение дисперсных частиц MoS₂(WS₂) и принцип электронейтральности молекулы

Как уже отмечалось выше, необходимым и достаточным структурным элементом, на котором может протекать реакция гидрогенолиза тиофена, является одиночный пакет MoS₂(WS₂), линейный размер которого может изменяться от нескольких единиц до десятков ангстрем. Рассмотрим строение этих высокодисперсных частиц с точки зрения принципа электронейтральности молекулы: в макромолекуле (MoS₂)_x должны быть насыщены все валентные связи при сохранении стехиометрии MoS₂ и без изменения степени окисления Mo⁴⁺ и S²⁻. Другими словами, в макромолекуле любого размера количество положительных зарядов на атомах молибдена должно быть равно количеству отрицательных зарядов на атомах серы. Избыточные заряды (+) или (-), возникающие в результате обрыва валентных связей на боковых гранях одиночного пакета MoS₂, должны быть компенсированы соответствующим количеством противоположных по знаку зарядов. Впервые вопрос о компенсации избыточного заряда (-) на концевых атомах серы был рассмотрен в работе [13].

Минимальной структурной единицей, определяющей мотив строения одиночного пакета MoS₂, является тригональная призма, построенная из шести атомов S, в центре которой находится атом Mo (рис. 3). Формальный избыточный заряд этого кластера составляет 8e, т. е. его химическая формула может быть представлена в виде [MoS₆]²⁻. Макромолекула (MoS₂)_x формируется путем сочленения отдельных призм по ребру, поэтому при сочленении трех призм образуется «сэндвич», в проекции сверху представляющий собой правильный гексагон. На боковой грани (3030) этого гексагона находятся два атома Mo ($m=2$), а в грани (0330) – один атом Mo ($n=m-1=1$).

Таким образом, в гексагоне, образованном тремя призмами, содержится 3 атома Mo и 14 атомов S, что дает избыточный заряд 16e, т. е. формула

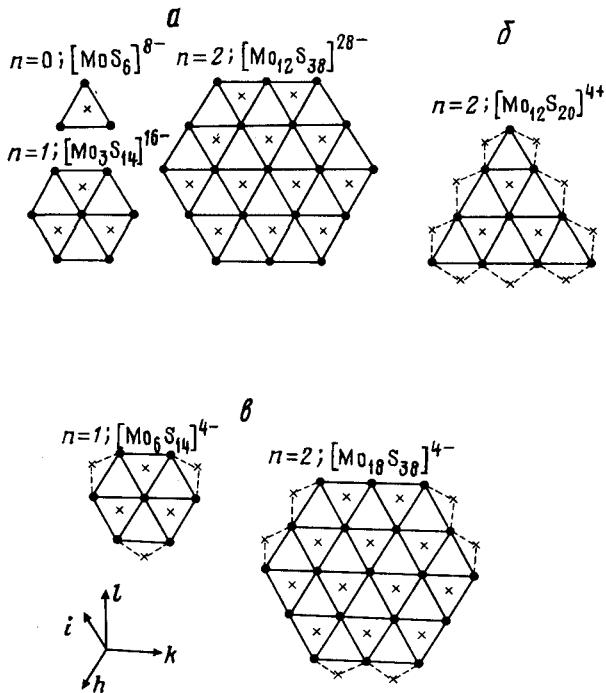


Рис. 3. Формирование электронейтральной макромолекулы MoS_2 при реализации вариантов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) (см. текст)

клестера имеет вид $[\text{Mo}_3\text{S}_{14}]^{16-}$. При увеличении длины ребра еще на один атом Mo ($m=3$, $n=2$) формула кластера будет $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{38}]^{28-}$. Легко показать, что в общем случае правильный гексагон должен описываться формулой $[\text{Mo}_{(3n^2)}\text{S}_{2(3n^2+3n+1)}]^{-(12n+4)}$. При этом с увеличением длины ребра отношение суммы зарядов (–) на атомах S к сумме зарядов (+) на атомах Mo в бесконечно большой молекуле $(\text{MoS}_2)_x$ будет равно:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{4(3n^2+3n+1)}{12n^2} = 1,$$

т. е. бесконечно большая молекула электронейтральна.

В рассматриваемом случае на макромолекуле размером $\leq 25 \text{ \AA}$ ($n \leq 6$) всегда будет существовать значительный избыток зарядов (–). Формирование электронейтральной макромолекулы возможно осуществить тремя различными путями: 1) присоединением протонов с образованием S–H-групп; 2) удалением избыточных атомов S с образованием анионных вакансий; 3) присоединением дополнительных атомов Mo⁴⁺ или других катионов (Ni, Co и т. д.).

Рассмотрим эти случаи более подробно.

Вариант 1. Сорбция H₂ массивным MoS₂ хорошо установлена экспериментально, а наличие S–H-групп доказано спектроскопически [67, 68]. Теоретическими расчетами показана возможность гомолитической и гетеролитической диссоциации диводорода на поверхности MoS₂ [69].

В данном случае для компенсации избыточного заряда на кластере, ребро которого состоит из n атомов Mo, необходимо $(12n+4)$ протонов, что соответствует формуле H_(12n+4)Mo_(3n²)S_{2(3n²+3n+1)}. Эту формулу можно переписать в виде $3n^2(\text{MoS}_2) \cdot 2(3n+1)\text{H}_2\text{S}$, откуда следует, что атомное

отношение $S : Mo$ всегда больше двух. Поскольку этот результат противоречит многочисленным данным, согласно которым соотношение $S : Mo \leq 2$, а также экспериментальным данным [67, 68] о количестве H_2 , адсорбированного MoS_2 , приходится сделать вывод, что компенсация заряда $(-)$ только за счет присоединения протонов маловероятна.

Вариант 2. Возможность удаления периферийных атомов S с образованием анионных вакансий обсуждается во многих работах, где рассматривается формирование центров адсорбции и активации реагирующих молекул (см., например, [70, 71]). Если следовать принципу электронейтральности макромолекулы, то легко показать, что для компенсации заряда $(-)$ на кластере, ребро которого содержит n атомов Mo , необходимо удалить все атомы S , находящиеся на боковой грани $(10\bar{1}0)$.

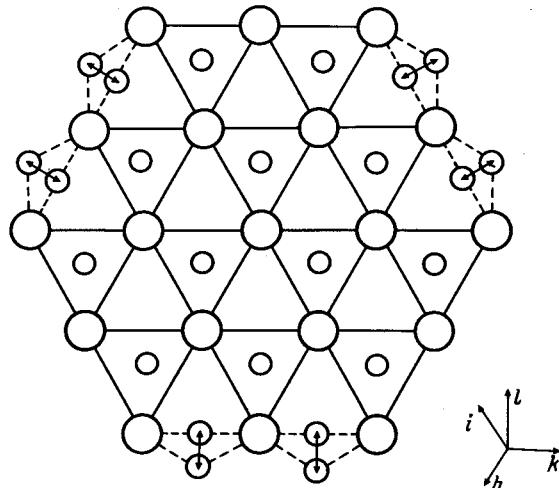


Рис. 4. Смещение катионов из регулярных позиций решетки на периферии пакета MoS_2

(рис. 3, б). В этом случае молекула ограничена атомами молибдена, находящимися в плоскости $(30\bar{3}0)$, а количество оставшихся в молекуле атомов S составляет $(6n^2 - 4)$. Поэтому гексагон можно описать формулой $Mo_{(3n^2)}S_{(6n^2-4)}$. В бесконечно большой молекуле $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{6n^2 - 4}{3n^2} = 2$, что соответствует формуле MoS_2 . Для кластеров небольшого размера характерен небольшой избыток заряда $(+)$.

Вариант 3. Дополнительные катионы, в частности Mo^{4+} , могут присоединяться к концевым атомам S , находящимся в плоскости $(10\bar{1}0)$, и занимать регулярные позиции решетки MoS_2 , предназначенные для ионов Mo^{4+} , в процессе роста макромолекулы (рис. 3, в). В этом случае формула макромолекулы имеет вид $Mo_{(3n^2+3n)}S_{2(3n^2+3n+1)}$, а значит, бесконечно большая молекула также описывается формулой MoS_2 . В кластерах небольшого размера наблюдается небольшой избыток зарядов $(-)$. Сравнение рис. 3, б и 3, в показывает, что вариант 3 является производным варианта 2 при условии удаления угловых атомов Mo с соответствующим количеством атомов S .

Дополнительные катионы Mo^{4+} , принадлежащие боковой грани $(30\bar{3}0)$, являются координационно ненасыщенными. Следуя принципу минимума свободной энергии на границе раздела фаз, можно предположить, что данные катионы способны смещаться из регулярных позиций к центру гексагона (рис. 4), что может приводить к появлению дополнительного заряда

(+) на периферийных атомах $\text{Mo}^{(4+\delta)+}$. Это в свою очередь позволяет компенсировать небольшой избыток заряда (−) на кластерах малого размера. Можно также предположить, что именно катионы $\text{Mo}^{(4+\delta)+}$ являются центрами адсорбции и активации донорных молекул, т. е. выступают в качестве катализически активных центров.

Во многом сходная ситуация возникает при компенсации заряда (−) на концевых атомах S в плоскости (1010) после их координирования с катионами Ni^{2+} или Co^{2+} . Однако поскольку для соединений этих металлов с хелатными серосодержащими лигандами характерна плоскоквадратная координация [73–78], то наиболее вероятно, что данные катионы занимают на периферии пакета MoS_2 (WS_2) центр квадрата из атомов S в плоскости (1010) (рис. 4). При такой координации для образования электронейтральных фрагментов требуется дополнительный заряд (+) на ионах $\text{Ni}(\text{Co})$, соответствующий формальной степени окисления 4+. Подобное увеличение заряда зарегистрировано методом РФЭС (см. выше). Известно [78], что в плоскоквадратных комплексах с S-содержащими лигандами легко протекают обратимые реакции электронного переноса с образованием стабильных продуктов.

По-видимому, компенсация избыточного заряда на терминальных атомах S в результате присоединения к ним катионов переходных металлов носит более общий характер. Так, после закрепления ионов меди на поверхности WS_2 обнаружено также заметное понижение электронной плотности на атомах Cu по сравнению с бинарным сульфидом [79]. Более того, после закрепления Ni на поверхности как массивных, так и нанесенных NbS_2 и ReS_2 (оба этих дисульфида кристаллизуются в структурном типе молибденита MoS_2 [80, 81]), на атомах Ni также зарегистрировано понижение электронной плотности по сравнению с NiS [79]. Именно эти наблюдения послужили одним из оснований для предположения о том, что координационно ненасыщенные электронодефицитные атомы $\text{Ni}(\text{Co})$ могут выступать центрами адсорбции и активации донорных молекул.

4. Строение сульфидного биметаллического соединения

В предыдущем разделе мы вплотную подошли к рассмотрению структуры активного компонента катализаторов ГДС, получившего название сульфидного биметаллического соединения (СБМС) [27, 72, 82–86]. В основе этой модели лежат структурные данные, полученные методом EXAFS [82] и рентгеновским методом радиального распределения атомов (РРА) [60]. Согласно этой модели активный компонент катализатора ГДС представляет собой одиночный пакет MoS_2 (WS_2), на боковой грани (1010) которого локализованы атомы $\text{Ni}(\text{Co})$ (рис. 5). В СБМС атомы Mo(W) находятся в центре тригональной призмы и окружены 6 атомами S, причем расстояния $\text{Mo}–\text{S}=2,41 \text{ \AA}$ и $\text{W}–\text{S}=2,46 \text{ \AA}$. Призмы сочленены по ребру с образованием «сэндвича», в котором расстояние $\text{Mo}–\text{Mo}=3,17 \text{ \AA}$ и $\text{W}–\text{W}=3,24 \text{ \AA}$. Все приведенные значения межатомных расстояний типичны для массивных MoS_2 и WS_2 .

При локализации $\text{Ni}(\text{Co})$ в центре квадрата из атомов серы, находящихся в плоскости (1010), расстояние $\text{Ni}–\text{S}=2,2 \text{ \AA}$ и $\text{Ni}–\text{W}=2,4 \text{ \AA}$. Именно такие величины были найдены методом EXAFS [82]. Следует подчеркнуть, что расстояние $\text{Ni}–\text{S}=2,15–2,20 \text{ \AA}$ типично для плоскоквадратных комплексов с хелатными S-содержащими лигандами [73–76]. Короткое расстояние $\text{Ni}–\text{W}=2,4 \text{ \AA}$ предполагает образование прямой связи металл–металл между разноименными атомами.

Близкие значения межатомных расстояний были найдены также в других работах, в частности расстояние $\text{Co}–\text{S}$ и $\text{Ni}–\text{S}=2,2 \text{ \AA}$, однако расстояние $\text{Mo}–\text{Mo}$ оказалось более далеким $\sim 2,8 \text{ \AA}$ [87, 89]. Методом

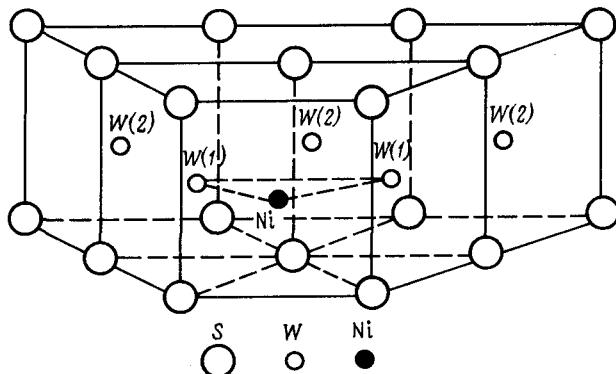


Рис. 5. Строение сульфидного биметаллического соединения (СБМС) – активного компонента катализаторов HDS

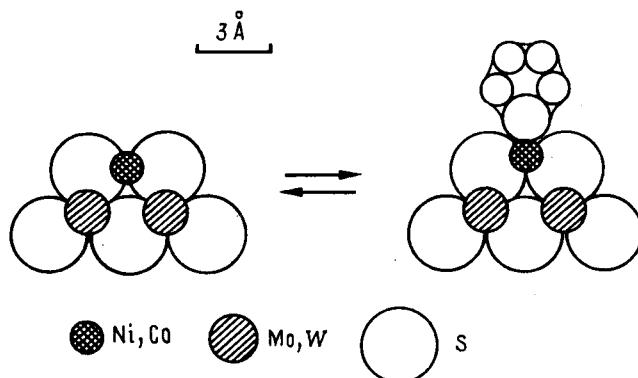


Рис. 6. Адсорбция молекулы тиофена на СБМС

XANES подтверждено, что плоскоквадратное окружение атомов Ni трансформируется в тетрагонально-пирамидальное после адсорбции S-содержащей молекулы [88]. Можно, по-видимому, предположить, что увеличение расстояния Ni(Co)–Mo до 2,8 Å обусловлено тем, что после адсорбции донорной молекулы (в частности, H_2S) на атомах Ni (или Co), входящих в состав СБМС, эти атомы выходят из плоскости (1010) (рис. 6). Такая ситуация типична для пентакоординированных металлокомплексов. Когда донорная молекула занимает в плоскоквадратном комплексе пятое координационное место, образуется соединение, в котором металл находится в квадратно-пирамидальном окружении [90].

IV. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА

Все обсуждаемые в литературе механизмы реакции гидрогенолиза C–S-связи базируются на двух основных положениях.

1. Реакция рассматривается как многостадийный окислительно-восстановительный процесс с участием анионных вакансий MoS_2 или «Со–Mo–S-фазы» [8–19]. По-видимому, одно из первых упоминаний об участии в каталитическом цикле анионных вакансий сульфидных катализаторов появилось в 1969 г. [91]. Можно предположить, что эта гипотеза возникла из представлений о механизмах реакций на оксидных катализаторах. К этому времени были получены достаточно убедительные

доказательства участия в каталитическом цикле поверхностных атомов кислорода твердых катализаторов [92, 93].

2. Активным компонентом катализатора считают MoS_2 , на анионных вакансиях которого происходит адсорбция и активация S-содержащей молекулы, а атомам Ni(Co) приписывают роль промоторов. Различные авторы по-разному оценивают роль «промоторов», сводя ее либо к активации водорода [20], либо к увеличению числа анионных вакансий [22], либо к созданию качественно новых типов таких вакансий [17, 19, 22] и т. д. Гипотеза о «распределении ролей» между активными компонентами и промотором базировалась, по-видимому, на следующих соображениях. Во-первых, хорошо известно, что добавление уже небольших количеств Ni(Co) к Mo(W) в сульфидной форме приводит к резкому, неаддитивному росту активности, тогда как добавление небольших количеств Mo(W) к сульфидам Ni(Co) вызывает лишь незначительное ее увеличение. Во-вторых, современными методами, в частности методом электронной микроскопии, показано наличие в катализаторах частиц $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ (см. раздел 1 в гл. III), тогда как структур, типичных для сульфидов Ni(Co), не было обнаружено.

Участие в каталитическом цикле анионных вакансий было также положено в основу теоретических расчетов взаимодействия тиофена с поверхностью MoS_2 [94, 95]. При этом рассматривалась возможность координации тиофена на анионной вакансии через атом S (η^1 -координация) и плоскостью кольца молекулы (η^5 -координация).

Однако оба этих основных положения являются не более чем гипотезами, поскольку прямые экспериментальные доказательства отсутствуют, а косвенные корреляционные зависимости весьма противоречивы. Рассмотрим эти гипотезы более подробно.

1. Участие анионных вакансий $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ в каталитическом цикле

Анионные вакансии на поверхности сульфидных частиц могут возникать в результате взаимодействия поверхностных атомов серы с H_2 при повышенной температуре и их удаления в виде H_2S . Число анионных вакансий можно определить по количеству H_2S , выделяющегося при термопрограммированном восстановлении (ТПВ) сульфидных катализаторов [96, 97], а также по количеству донорных молекул, адсорбирующихся на поверхности сульфидных катализаторов после их восстановления в H_2 при определенной температуре [98–103]. Оба эти приема были использованы для построения корреляционных зависимостей: в одних случаях такая корреляция с активностью катализаторов в реакции гидрогенолиза C–S-связи была обнаружена [96–100], в других она отсутствовала или не проявлялась в явном виде [101–103].

Для оценки подвижности поверхностного кислорода в оксидных катализаторах и изучения его роли в катализе широко применяют метод гетерообмена с кислородом газовой фазы [92, 93]. В случае сульфидных катализаторов соответствующей тестовой молекулой может служить H_2S , меченный радиоактивным изотопом ^{35}S [104–106].

Методами ТПВ и гетерообмена H_2^{35}S на высокоактивных сульфидных катализаторах не удалось обнаружить корреляции между активностью катализаторов и подвижностью поверхностных атомов S [27, 107]. После добавления Ni- к Mo(W)-катализаторам скорость гетерообмена H_2^{35}S с поверхностью уменьшалась, а количество серы, удаляемой в процессе ТПВ, практически не менялось, тогда как активность катализаторов многократно возрастала (табл. 4).

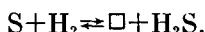
Таблица 4

Сопоставление количества удаляемой при ТПВ серы, скорости изотопного гетерообмена $H_2^{35}S$ и активности сульфидных катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена [27, 107]

Катализатор	Количество S, удаляемой при ТПВ в интервале 25–500° С, % от содержания S в исходном катализаторе	Начальная скорость изотопного гетерообмена $H_2^{35}S$ при 300° С, г-ат S · 10 ⁴ г-ат (Ni + M) · с	Активность в гидрогенолизе тиофена при 300° С, моль C_4H_9S · 10 ⁴ г-ат (Ni + M) · с
Ni/SiO ₂	100	—	2
Mo/SiO ₂	35	42	5
(Ni, Mo)/SiO ₂	41	36	60
W/SiO ₂	26	—	3
(Ni, W)/SiO ₂	31	25	123

В работе [72] методом взаимодействующих связей (МВС) был выполнен расчет энталпии реакции взаимодействия с H_2 атомов серы, принадлежащих различным граням одиночного пакета MoS_2 (WS_2). Оказалось, что для удаления атомов серы из базальной плоскости (0001) и из боковой грани (0110) необходимо затратить 335–398 и 92 кДж/моль соответственно, тогда как реакция H_2 с атомами S в плоскости (1010) характеризуется отрицательным значением $\Delta H = 21–42$ кДж/моль. Это означает, что удаление периферийных атомов S, находящихся в плоскости (1010), энергетически выгодно и поэтому может происходить уже при формировании одиночного пакета MoS_2 (WS_2).

В результате формирования электронейтральной макромолекулы (рис. 3, б, в) атомы серы, которые могут быть удалены в виде H_2S , находятся в плоскости (0110) и координированы к двум атомам Mo(W), т. е. для их удаления требуется ~92 кДж/моль. Однако присоединение атомов S на образовавшуюся вакансию сопровождается значительным выигрышем энергии: энталпия этой реакции $\Delta H = -239$ кДж/моль [72]. Это означает, что в условиях катализитической реакции электронейтральная молекула должна быть термодинамически устойчивой, поскольку равновесие реакции сильно смещено влево.



Аналогичная ситуация возникает и в случае биметаллических катализаторов. Расчеты в рамках МВС показывают [72], что для удаления атомов серы, координирующих атомы Ni(Co) в составе СБМС, необходимо затратить 50–63 кДж/моль, тогда как их присоединение по образовавшимся вакансиям сопровождается выигрышем энергии ~209 кДж/моль. Следовательно, и в этом случае электронейтральное СБМС также является термодинамически устойчивой единицей.

Важный вывод вытекает из сравнения энталпии реакций присоединения – удаления S из сульфидных катализаторов различного состава [72]. Поскольку, согласно правилу Темкина [108], скорость двухстадийного катализитического процесса максимальна, если энергии Гиббса обеих стадий приблизительно равны, в катализитическом цикле не могут принимать участие структурообразующие атомы серы, т. е. те атомы, которые формируют структуру электронейтрального СБМС. Катализически «активными» могут быть только те атомы S, которые имеют лишь одну химическую связь с атомом металла. Этому правилу лучше удовлетворяет координация серы к атому Ni или Co, чем к Mo или W.

Таким образом, рассмотрение термодинамики образования вакансий на поверхности электронейтрального СБМС ставит под сомнение возмож-

ность их участия в катализическом цикле. Отсутствие корреляции между активностью катализаторов и подвижностью поверхностных атомов серы также противоречит этой гипотезе.

2. Роль атомов Ni(Co) и Mo(W) в активации реагирующих молекул

Восстановительная десульфуризация тиофена открыта более полувека назад [109], когда было обнаружено, что бензол или толуол могут быть полностью очищены от примеси тиофена с помощью никеля Ренея. Впоследствии метод восстановительной десульфуризации тиофеновых соединений нашел широкое применение в препартивной органической химии как для установления строения производных тиофена, так и для синтеза разнообразных насыщенных систем [110–114]. Кобальт Ренея менее пригоден для этих целей.

Восстановительная десульфуризация тиофена и его производных проходит на никеле Ренея в очень мягких условиях. Как правило, ее проводят при комнатной или повышенной температуре (до 60–80°C) с использованием достаточно инертных растворителей, таких, как диэтиловый эфир, этанол, толуол и др. [109–114]. Необходимым условием высокого выхода является наличие растворенного в никеле Ренея водорода, который образуется в процессе выщелачивания Ni–Al-сплава и длительное время в большом количестве удерживается в объеме Ni Ренея [115]. Обычно реакцию проводят в отсутствие водорода в газовой фазе и при избытке никеля Ренея. Реакция протекает достаточно гладко; сера из молекулы субстрата необратимо адсорбируется на поверхности, дезактивируя ее, а олефиновые связи восстанавливаются с выделением в газовую фазу алифатических молекул. Данную реакцию следует рассматривать скорее как стехиометрическую, но не катализитическую [110, 111], поскольку для завершения катализитического цикла необходимо удалить связанную серу. По-видимому, в условиях реакции это сделать невозможно, так как сульфиды Ni восстанавливаются при более высокой температуре.

Многочисленные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют в пользу радикального механизма гидрогенолиза C–S-связи на никеле Ренея [110, 112]. После адсорбции S-содержащей молекулы происходит разрыв связей C–S с образованием прочно связанной серы и свободных радикалов. Последние насыщаются растворенным водородом, а при его отсутствии насыщение свободных валентностей происходит за счет димеризации или диспропорционирования [110].

Весьма показательной является реакция десульфуризации дibenзотиофена (ДБТ) и его производных на Ni-комплексах [116], также протекающая в очень мягких условиях. Взаимодействие комплекса (2,2'-бипиридин) (1,5-циклооктадиен) никель(0) с ДБТ при ~60°C сопровождается образованием лишь небольших количеств дифенила и его производных с никелем [117]. Однако если этот комплекс Ni(0) предварительно обработать LiAlH_4 в мольном отношении 1 : 2, то образующийся при этом комплекс ведет десульфуризацию ДБТ с количественным выходом [116, 118]. Эти результаты свидетельствуют о том, что никель весьма активен в реакции разрыва C–S-связи, однако для осуществления процесса необходим источник активированного водорода.

Детальное изучение катализических свойств сульфидов Ni показало [70], что они не активны в реакциях H_2 – D_2 -обмена, дейтеро-водородного обмена с олефинами и гидрирования олефинов при низких температурах. Эти катализаторы начинают проявлять активность только после их восстановления в H_2 при повышенных температурах. Более того, стехиометрические сульфиды CoS , CoS_2 , Co_2S_3 и Ni_3S_2 оказались неактивными в ре-

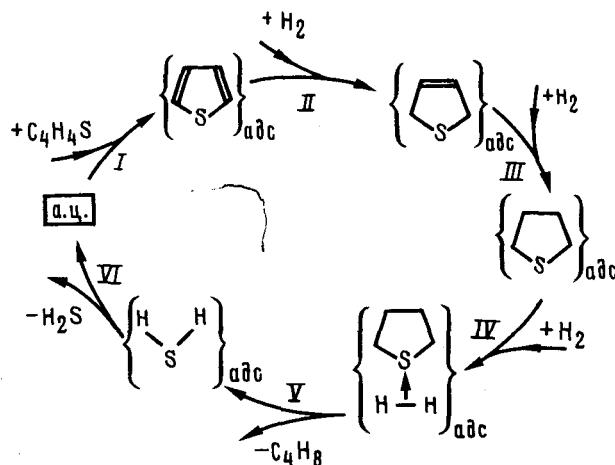
акциях гидрирования диенов [119, 120]. Однако CoS в отсутствие водорода ускорял реакции бутадиена-1,3 с циклогексадиенами-1,3 и -1,4, а также реакцию диспропорционирования циклогексадиена [120]. Эти данные свидетельствуют о затрудненной активации водорода на сульфидах Ni и Co.

В противоположность этому MoS_2 активен в гидрировании олефинов и диенов при низкой температуре [118], а реакцию H_2 — D_2 -обмена ведет уже при -40°C [121, 122]. На MoS_2 и WS_2 водород адсорбируется в диссоциативной форме с образованием S—H-групп [67, 68, 123]. Отсюда можно сделать вывод, что активация H_2 на MoS_2 (WS_2) протекает достаточно легко.

Активация водорода в мягких условиях (25 — 75°C , давление H_2 2 атм) осуществляется также на молибденовых комплексах с S-содержащими лигандами [124—127]. Образующиеся при этом S—H-группы легко гидрируют олефиновые и ацетиленовые углеводороды [127].

С другой стороны, теплоты образования MoS_2 (272 кДж/моль) и WS_2 (259 кДж/моль) гораздо выше, чем теплота образования NiS (71 кДж/моль) [128]. В атмосфере H_2 сульфиды Ni легко теряют серу и восстанавливаются до металла уже при 300 — 400°C , тогда как дисульфиды Mo и W достаточно устойчивы при этих температурах [27]. Другими словами, прочность связи M—S в сульфидах Mo или W выше, чем в сульфидах Ni.

Представим катализитический цикл реакции гидрогенолиза тиофена в виде шести последовательных стадий, на каждой из которых происходит адсорбция и активация реагирующих молекул или десорбция продуктов.



Такое разделение брутто-реакции на стадии носит условный характер, поэтому их число и последовательность могут быть иными. Важно лишь, что возможные промежуточные продукты прочно адсорбированы на катализаторе и не выделяются в газовую фазу в течение всего катализитического цикла [27, 86]. Несмотря на свою условность, такая схема превращения удобна для рассмотрения вопроса о лимитирующей стадии реакции.

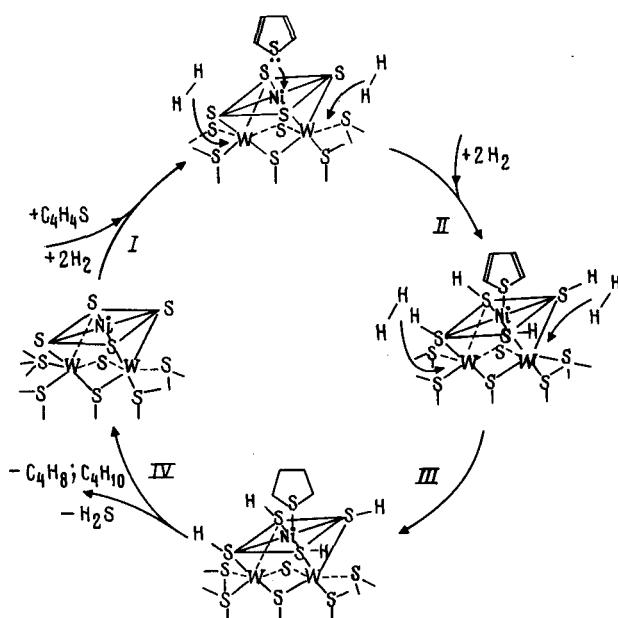
В свете изложенных выше аргументов вероятной лимитирующей стадией реакции на сульфидных Ni(Co)-катализаторах можно считать одну из стадий II—IV, на которой происходит активация молекулярного водорода, тогда как стадия (VI) разрыва связи Ni—S(Co—S) и десорбции H_2S в газовую фазу представляется быстрой. Наоборот, на MoS_2 (WS_2) быстрыми являются, вероятно, стадии II—IV, а стадией, определяющей

скорость всего процесса, может быть, например, удаление серы из активного центра (стадия VI).

Резкое, неаддитивное возрастание активности биметаллических сульфидных катализаторов можно объяснить тем, что те стадии, которые на монометаллических катализаторах определяли общую скорость реакции, становятся быстрыми. Однако для этого нужно предположить, что адсорбция тиофена происходит на атомах Ni(Co) с образованием лабильной связи M—S, а легкость активации H₂ на MoS₂ (WS₂) обеспечивает быстрое гидрирование тиофенового кольца. Тогда лимитирующей может стать какая-либо другая стадия, например, стадия V, на которой происходит разрыв связи C—S.

3. Синхронный механизм гидрогенолиза тиофена в координационной сфере СБМС

Анализ изложенных выше аргументов и экспериментальных фактов позволяет предложить следующий механизм гидрогенолиза тиофена на СБМС.



В соответствии с этим механизмом молекула тиофена адсорбируется на координационно ненасыщенных атомах Ni(Co), находящихся в плоскоквадратном окружении атомов S. Дефицит электронной плотности на атомах Ni(Co) способствует координации к ним атома S, который в молекуле тиофена имеет неподеленную электронную пару. Одновременно с адсорбцией тиофена на Ni(Co), параллельно и независимо на Mo(W) может протекать активация H₂. Активированный водород может передаваться на молекулу тиофена, например, через промежуточную локализацию на атомах S, координирующих Ni(Co). Однако не исключены и другие возможности передачи активированного водорода, если учесть короткое расстояние металл — металл между разноименными атомами, предполагающее образование прямой химической связи. По-видимому, активация водорода происходит непрерывно по мере его расходования на гидрирование тиофенового кольца. Мы полагаем, что стадии I—III активации H₂ и тиофена протекают быстро, а лимитирующей может быть стадия IV разрыва C—S—

связи, после которой продукты реакции (H_2S , бутены, бутан) быстро десорбируются в газовую фазу. Высокая скорость процесса обеспечивается синхронным взаимодействием реагирующих молекул в координационной сфере СБМС. При этом значительная часть энергетических затрат на активацию реагирующих молекул компенсируется за счет теплоты адсорбции и энергии гидрирования кольца тиофена, о чем свидетельствует малая величина энергии активации $E_a = (59 \pm 8)$ кДж/моль (см. рис. 1).

Недавно были получены прямые экспериментальные подтверждения предлагаемого механизма реакции. Методом EXAFS *in situ* было показано, что хемосорбция молекулы сelenофена (структурный аналог тиофена) на сульфидных катализаторах $(\text{Ni}, \text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (МКП) происходит именно на атомах Ni, но не Mo, входящих в состав СБМС [129]. Аналогичные выводы сделаны в работе [88].

Чтобы ответить на вопрос, почему на СБМС адсорбируется тиофен и десорбируется H_2S , но не десорбируется возможный интермедиат ТГТ, в рамках МВС были рассчитаны теплоты адсорбции этих молекул на СБМС разного состава [130]. Рассчитанная теплота адсорбции H_2S составила 48–52, тиофена 88–94, а ТГТ – 146–155 кДж/моль. Малая величина теплоты адсорбции H_2S указывает на обратимость его адсорбции в условиях реакции и на возможность вытеснения адсорбированного сероводорода тиофеном. Значительно большая теплота адсорбции ТГТ означает, что он адсорбируется практически необратимо и единственным вариантом завершения катализитического цикла является гидрогенолиз C–S-связи с десорбией в газовую фазу сероводорода и углеводородов. По-видимому, основной причиной прочности связи ТГТ с активным центром является более высокая, чем у тиофена, основность его атома S, что вызвано уменьшением энергии π-резонанса при гидрировании ароматической молекулы тиофена.

Дополнительным аргументом в пользу аксиальной координации тиофена к атому Ni(Co) (см. рис. 6) может служить существование хорошо известных плоскоквадратных металлокомплексов с хелатными макролигандами [131]. Хорошо известна также способность плоскоквадратных комплексов к обратимым реакциям электронного переноса с образованием стабильных продуктов и высокая электроакцепторная способность этих комплексов по отношению к органическим донорам [78, 132].

Координация молекулы тиофена к атому Ni(Co) в составе СБМС сопровождается изменением их координационного состояния. Адсорбированная молекула достраивает окружение Ni(Co) до квадратной пирамиды, что, по-видимому, приводит к смещению атомов Ni(Co) из центра квадрата, образованного атомами S в плоскости (1010) СБМС (см. рис. 6). Такое смещение атомов весьма характерно для плоскоквадратных металлокомплексов, когда после координации донорных лигандов они трансформируются в пятикоординированные комплексы [90]. Очевидно, что перемещение атомов Ni(Co) сопровождается удлинением расстояния Ni(Co)–Mo. Этот эффект наблюдался в работах [87–89].

4. О других путях превращения тиофена

Синхронный механизм реакции гидрогенолиза тиофена на СБМС позволяет объяснить отсутствие в газовой фазе возможных промежуточных продуктов – ТГТ и бутадиена. Однако в ряде случаев при проведении реакции на однотипных катализитических системах они все же были зарегистрированы. Одним из наиболее вероятных объяснений этого несогласования является наличие на поверхности катализатора других, отличных от СБМС, активных центров, которые могут катализировать данную реакцию по другим маршрутам.

В последнее время много внимания уделяют изучению механизма реакции гидрогенолиза C—S-связи на различных гранях монокристаллов Mo, W и Ni [24, 25]. Первой стадией реакции гидрогенолиза тиофена на грани Mo (100) является разрыв связи C—S с выделением в газовую фазу бутадиена [133]. Лимитирующей стадией реакции является гидрирование серы, адсорбированной на поверхности монокристалла [134]. В то же время основным продуктом гидрогенолиза ТГТ является пропилен, а следовательно, ТГТ не может быть интермедиатом при гидрогенолизе тиофена [133].

Иначе протекает десульфуризация тиофена на поверхности W (211) [135]: основным продуктом термопрограммированной десорбции является пропилен, что свидетельствует о разрыве C—C-связи у α -атома углерода в молекуле тиофена. Наоборот, с поверхности Ni (111) десорбируются углеводороды C_{5+} , что предполагает димеризацию и, возможно, диспропорционирование продуктов реакции [136]. Однако поскольку в работах [135, 136] реакция протекала в отсутствие водорода, в этих случаях следует говорить скорее о крекинге, а не о гидрогенолизе.

Тем не менее, данные о взаимодействии тиофена с поверхностью монокристаллов показывают, что первой стадией процесса является разрыв связи C—S с последующим насыщением свободных валентностей радикалов в результате их взаимодействия с H_2 или рекомбинации.

Одним из путей выяснения механизма действия твердых катализаторов является изучение координации молекул субстрата к металлокомплексам, стабилизированным различными лигандами. Хотя существует большое число стабильных металлокомплексов тиофена с различными переходными металлами [23, 25], лишь немногие из них включают металлы, входящие в состав катализаторов ГДС [137, 138]. При этом координированная к металлу через атом S молекула тиофена может быть легко замещена слабым лигандом.

Получение ТГТ путем катализитического гидрирования тиофена является непростой задачей. С точки зрения препаративной химии наиболее приемлемыми способами являются ионное и электрохимическое гидрирование тиофена [139]. Гидрирование тиофена молекулярным водородом усложняется быстрым отравлением катализаторов и протеканием побочной реакции гидрогенолиза C—S-связи. По-видимому, наиболее эффективными являются катализаторы на основе благородных металлов, а также сульфиды рения [140].

Появление ТГТ среди продуктов гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах ГДС может быть связано с образованием качественно новых активных центров. Как было показано в [27, 32, 86] при стационарной активности сульфидных моно- и биметаллических катализаторов на основе Ni, Co, Mo и W, приготовленных разными методами с использованием различных носителей, гидрогенолиз тиофена приводит к выделению лишь H_2S , бутенов и бутана. Появление в газовой фазе значительных количеств ТГТ наблюдалось в тех же условиях и на тех же монометаллических сульфидных катализаторах, если перед проведением реакции катализаторы после осернения в H_2S восстанавливали в H_2 при 400°C [32]. Отсюда был сделан вывод, что за реакцию гидрирования тиофена до ТГТ ответственны ионы металлов в низких степенях окисления. Они могут возникать в результате восстановления поверхности катализатора либо при проведении реакции в нестационарном режиме (например, в импульсной установке в потоке H_2), либо при недостаточном содержании серы в сырье (для реокисления поверхности катализатора), либо при наличии в катализаторе активных центров, отличающихся от активных центров сульфидных катализаторов ГДС и не образующих сульфиды в

условиях реакции. Вероятнее всего, к такому типу активных центров молекула тиофена координируется не через атом серы, а путем π-связывания кольца молекулы.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ закономерностей протекания гидрогенолиза тиофена на высокоактивных сульфидных катализаторах ГДС, отличающихся достаточно однородным составом поверхностных соединений, позволяет предложить новый механизм реакции. Характерными чертами предлагаемого механизма являются следующие.

1. Гидрогенолиз тиофена протекает в координационной сфере сульфидного биметаллического соединения без участия в катализе структурообразующих атомов серы.

2. Адсорбция и активация молекулы тиофена осуществляются на атомах Ni (или Co), входящих в состав СБМС, а активация H_2 происходит с участием атомов Mo (или W).

3. Реакция протекает по синхронному (слитному) механизму, когда высокая скорость химического превращения обеспечивается синхронным взаимодействием реагирующих молекул в координационной сфере СБМС, при этом достигается высокая степень компенсации затрат энергии на активацию реагирующих молекул за счет энергии, выделяющейся при адсорбции и гидрировании кольца тиофена.

Предлагаемый механизм гидрогенолиза тиофена объясняет происхождение синергического эффекта. Резкое, неаддитивное возрастание скорости химической реакции на биметаллических сульфидных катализаторах по сравнению с монометаллическими объясняется формированием нового химического соединения — СБМС, в котором сочетаются достоинства монометаллических катализаторов в отношении активации реагирующих молекул — активация H_2 на $MoS_2(WS_2)$, лабильность связи $Ni(Co)-S$, передача активированного водорода на адсорбированную молекулу тиофена вследствие прямого взаимодействия металл — металл между разноименными атомами.

Синхронный механизм взаимодействия реагирующих молекул в координационной сфере металла все чаще в последнее время обнаруживается в гетерогенном катализе [92]. Так, например, традиционные окисномолибденовые катализаторы парциального и полного окисления, но приготовленные через стадию синтеза поверхностных металлокомплексов, ведут реакцию окисления H_2 и CO [141, 142] и пропилена [143] по синхронному механизму, причем их активность и селективность существенно выше, чем у аналогичных катализаторов, приготовленных методом пропитки. Можно предполагать, что синхронный механизм более распространен в гетерогенном катализе, нежели считалось до сих пор. Основной трудностью на пути его обнаружения является, по-видимому, неоднородность химического состава поверхности твердых катализаторов, поэтому в ряде случаев появление определенных промежуточных продуктов может быть обусловлено протеканием реакции по альтернативному пути, не имеющему прямого отношения к рассматриваемому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McKinley I. B.* // *Catalysis* / Ed. Emmett P. H. N. Y.: Reinhold, 1957. V. 5. P. 405.
2. *Schuman S. C., Shalit H.* // *Catal Rev.* 1970. V. 4. P. 245.
3. *Weisser O., Landa S.* *Sulphide Catalysis, Their Properties and Applications*. Prague: Academia, 1972. 506 p.
4. *Shuit G. C. A., Gates B. C.* // *AIChE J.* 1973. V. 19. P. 417.
5. *De Beer V. H. I., Shuit G. C. A.* // *Preparation of Catalysts*. I. / Eds B. Delmon et al. Amsterdam: Elsevier, 1976. P. 343.
6. *Mitchell P. C. H.* // *Catalysis (London)* / Ed. C. Kemball. 1977. V. 1. P. 204.

7. Massoth F. F. // *Adv. Catal.* 1978. V. 27. P. 265.
8. Le Page I. F., Cosuns I., Courti P. et al. // *Catalyse de Contact*. Paris: Technip, 1978. P. 441.
9. Гейтс Б., Кетцир Д. Ж., Шут Г. // *Химия каталитических процессов*. М.: Мир, 1978. С. 476.
10. Локтев М. И., Слинкин А. А. // *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*. 1980. Т. 7. С. 3.
11. Grange P. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1980. V. 21. P. 135.
12. Furimsky E. // *Ibid.* 1980. V. 22. P. 371.
13. Ratnasamy P., Sivasanker S. // *Ibid.* 1980. V. 22. P. 401.
14. Mitchell P. C. H. // *Catalysis (London)* / Ed. C. Kemball. 1981. V. 4. P. 175.
15. Zdravzil M. // *Appl. Catal.* 1982. V. 4. P. 107.
16. Vrinat M. L. // *Ibid.* 1983. V. 6. P. 137.
17. Topsøe H. // *Surface Science and Catalysis by Non-Metals* / Eds I. P. Bonnely et al. N. Y.: D. Reidel Publ. Co., 1983. P. 329.
18. Chianelli R. R. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984. V. 26. P. 361.
19. Topsøe H., Clausen B. S. // *Ibid.* 1984. V. 26. P. 395.
20. Delmon B. // *Surf. Interface Anal.* 1986. V. 9. P. 195.
21. Ермаков Ю. И. // *Успехи химии*. 1986. Т. 40. С. 499.
22. Zdravzil M. // *Catalysis Today*. 1988. V. 3. P. 269.
23. Angelici R. J. // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 387.
24. Friend C. M., Roberts J. T. // *Ibid.* 1988. V. 21. P. 394.
25. Prins R., De Beer V. H. J., Somorjai G. A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1989. V. 31. P. 1.
26. Hoffman H. L. // *Hydrocarbon Process.* 1990. V. 69. № 2. P. 53.
27. Startsev A. N., Burmistrov V. A., Yermakov Yu. I. // *Appl. Catal.* 1988. V. 45. P. 191.
28. Burmistrov V. A., Startsev A. N., Yermakov Yu. I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 24. P. 365.
29. Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A. // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 1.
30. Startsev A. N., Shkuropat S. A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1990. V. 41. P. 175.
31. Старцев А. Н., Шкурапат С. А., Зайковский В. И. и др. // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. С. 398.
32. Старцев А. Н., Сенгутта С. К. // Там же. 1989. Т. 30. С. 835.
33. Kawaguchi Y., Dalla I. G., Otto F. D. // *Can. J. Chem. Eng.* 1978. V. 56. P. 65.
34. Dobrovolszky M., Nagy Z., Paal Z., Teteenyi P. // *Bull. Soc. chim. belg.* 1984. V. 93. P. 659.
35. Старцев А. Н. // *Химия и технология топлив и масел*. 1991. № 1. С. 32.
36. Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Zacharov V. A. // *Catalysis by Supported Complexes*. Amsterdam: Elsevier, 1981.
37. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. // *Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе*. Новосибирск: Наука, 1980. 248 с.
38. Yermakov Yu. T., Kuznetsov B. N., Startsev A. N. et al. // *J. Molec. Catal.* 1981. V. 11. P. 205.
39. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н. и др. // *Кинетика и катализ*. 1983. Т. 24. С. 688.
40. Rodin V. N., Reddy B. M., Rao V. V. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 40. P. 71.
41. Shkuropat S. A., Bogdanets E. N., Kalinkin A. N. // *Ibid.* 1990. V. 41. P. 303.
42. Topsøe H., Clausen B. S., Candia R. et al. // *Bull. Soc. chim. belg.* 1981. V. 90. P. 1189.
43. Topsøe H., Clausen B. S., Candia R. et al. // *J. Catal.* 1981. V. 68. P. 433.
44. Wivel C., Candia R., Clausen B. S. et al. // *Ibid.* 1981. V. 68. P. 453.
45. Clausen B. S., Topsøe H., Candia R. et al. // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3868.
46. Clausen B. S., Lengeler B., Candia R. et al. // *Bull. Soc. chim. belg.* 1981. V. 90. P. 1249.
47. Boudart M., Arrieta J. S., Dalla Betta R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 6501.
48. Parham T. G., Merrill R. P. // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 295.
49. Chiu N.-S., Bauer S. H., Johnson M. F. L. // *Ibid.* 1986. V. 98. P. 32.
50. Bouwens S. M. A. M., Koningsberger D. S., De Beer V. H. J., Prins D. // *Bull. Soc. chim. belg.* 1987. V. 96. P. 951.
51. Bouwens S. M. A. M., Koningsberger D. S., De Beer V. H. J., Prins D. // *Catal. Lett.* 1988. V. 1. P. 55.
52. Спенс Дж. // *Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения*. М.: Наука, 1986.
53. Delannay F., Gajardo P., Grange P., Delmon B. // *J. Chem. Soc. Faraday I.* 1980. V. 76. P. 988.
54. Apecetche M. A., Houalla M., Delmon B. // *Surf. Interface Anal.* 1981. V. 3. P. 90.
55. Duchet J. C., Van Oers E. M., De Beer V. H. J., Prins D. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 386.

56. Zaikovskii V. I., Plyasova L. M., Burmistrov V. A. et al. // Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 15.
57. Candia R., Sorensen O., Villadsen J. et al. // Bull. Soc. chim. belg. 1984. V. 93. P. 763.
58. Breysse M., Cattenot M., Decamp T. et al. // Catal. Today. 1988. V. 4. P. 39.
59. Рихтер К. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1973.
60. Moroz E. M., Bogdanov S. V., Tsybulya S. V. et al. // Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 173.
61. Уэлс А. Структурная неорганическая химия: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 495.
62. Недедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
63. Chin R. L., Hercules D. M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3079.
64. Alstrup I., Chorkendorff I., Candia R. et al. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 397.
65. Eltzner W., Breysse M., Lacroix M., Vrinat M. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 203.
66. Vissers J. P. R., De Beer V. H. J., Prins R. // J. Chem. Soc. Faraday I. 1987. V. 83. P. 2145.
67. Wright C. J., Sampson C., Fraser D. et al. // Ibid. 1980. V. 76. P. 1585.
68. Moyes R. B. // Hydrogen Effects in Catalysis. Basel; New York, 1988. P. 583.
69. Anderson A. B., Al-Saigh Z. Y., Keith Hall W. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 803.
70. Tanaka K. I., Okuhara T. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1977. V. 24. P. 24.
71. Tanaka K. I. // Adv. Catal. 1985. V. 33. P. 99.
72. Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A. et al. // Appl. Catal. 1985. V. 18. P. 33.
73. McCleverty J. A. // Progr. Inorg. Chem. 1968. V. 10. P. 49.
74. Eisenberg R. // Ibid. 1970. V. 12. P. 295.
75. Diemann E., Müller A. // Coord. Chem. Revs. 1973. V. 10. P. 79.
76. Tomlinson A. A. G. // Ibid. 1981. V. 37. P. 221.
77. Бырко В. М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.
78. Шкловер В. Е., Нагапетян С. С., Стручков Ю. Т. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1179.
79. Rodin V. N., Reddy B. M., Rao V. V. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. P. 71.
80. Калихман В. Л., Усманский Я. С. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. С. 503.
81. Traere K. // Bull. Soc. chim. France. 1965. V. 5. P. 1284.
82. Kochubei D. I., Kozlov M. A., Zamaraev K. I. et al. // Appl. Catal. 1985. V. 14. P. 183.
83. Старцев А. Н. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений. Рига, 1987. С. 161.
84. Startsev A. N. // Proc. IX Indian Nat. Sympos. Catal. Madras, 1988. Pos. 15.
85. Startsev A. N. // Proc. VI Intern. Sympos. Relat. Homog. Heter. Catal. Pisa, 1989. Pos. B5.
86. Старцев А. Н. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 869.
87. Bouwens S. M. A. M., Konigsberger D. C., De Beer V. H. J. et al. // Catal. Lett. 1990. V. 5. P. 273.
88. Niemann W., Clausen B. S., Topsøe H. // Ibid. 1990. V. 4. P. 355.
89. Bouwens S. M. A. M., Van Veen J. A. R., Koningsberger D. C. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 123.
90. Holmes R. R. // Progr. Inorg. Chem. 1984. V. 32. P. 199.
91. Lipsch J. M. J. C., Schuit G. C. A. // J. Catal. 1969. V. 15. P. 179.
92. Боресков Г. К. // Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
93. Boreskov G. K. // Catalysis: Science and Technology/Eds J. R. Anderson, M. Boudart. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982. V. 3. P. 39.
94. Joffre J., Geneste P., Lerner D. A. // J. Catal. 1986. V. 97. P. 543.
95. Zonneville M. C., Hoffmann R., Harris S. // Surf. Sci. 1988. V. 199. P. 320.
96. Nag N. K., Fraenkel D., Moulijn J. A., Gates B. C. // J. Catal. 1980. V. 66. P. 162.
97. Scheffer B., Dekker N. J. J., Mangus P. J., Moulijn J. A. // Ibid. 1990. V. 121. P. 31.
98. Tauster S. J., Riley K. L. // Ibid. 1981. V. 67. P. 250.
99. Bodrero T. A., Bartolomew C. H., Pratt K. C. // Ibid. 1982. V. 78. P. 253.
100. Gasseling J. W., Schaper H., De Jonge J. P., Stark W. H. J. // Appl. Catal. 1987. V. 32. P. 337.
101. Chang K. S., Massoth F. E. // J. Catal. 1980. V. 64. P. 332.
102. Bachelier J., Duchet J. C., Cornet D. // Bull. Soc. chim. belg. 1981. V. 92. P. 1301.
103. Zmierzczak W., Murali Dhar G., Massoth F. E. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 432.
104. Lukens H. R., Meisenheimer R. G., Wilson J. N. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 469.
105. Campbell K. C., Mirza M. L., Thompson S. J., Webb G. // J. Chem. Soc. Faraday I. 1984. V. 80. P. 1689.
106. Freel J., Larson J. G., Adams J. F. // J. Catal. 1985. V. 96. P. 544.

107. Startsev A. N., Artamonov E. N., Yermakov Yu. I. // Appl. Catal. 1988. V. 45. P. 183.
108. Темкин М. И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 299.
109. Bougault J., Cattelain E., Chabrier P. // Bull. Soc. chim. France. 1940. V. 7. P. 781.
110. Bonner W. A., Grimm R. A. // The Chemistry of Organic Sulfur Compounds/Eds B. Kharasch, G. Y. Neyers. Oxford: Pergamon Press, 1966. P. 35.
111. Meyers A. I. // Heterocycles in Organic Synthesis. N. Y.: Wiley-Intersci, 1974.
112. Новые направления химии тиофена/Под ред. Я. Л. Гольдфарба. М.: Наука, 1976.
113. Общая органическая химия/Пер. с англ. в 12 т. Под ред. Н. К. Кочеткова. М.: Химия, 1985. Т. 9.
114. Hauptmann H., Walter W. F. // Chem. Revs. 1962. V. 62. P. 347.
115. Fouilloux P. // Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 1.
116. Eisch J. J., Hallenbeck L. E., Han K. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7763.
117. Eisch J. J., Hallenbeck L. E., Han K. I. // J. Org. Chem. 1983. V. 26. P. 2963.
118. Eisch J. J., Im K. R. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 139. P. C51.
119. George M., Moyes R. B., Ramanarao D., Wells P. S. // J. Catal. 1978. V. 52. P. 486.
120. Tanaka K., Tanaka K., Miyahara K. // Ibid. 1979. V. 59. P. 423.
121. Okuhara T., Tanaka K., Miyahara K. // Ibid. 1977. V. 48. P. 229.
122. Tanaka K., Okuhara T. // Ibid. 1982. V. 78. P. 155.
123. Wright C. J., Fraser D., Moyes R. B., Wells P. P. // Appl. Catal. 1981. V. 1. P. 49.
124. Rakowski DuBois M., VanDerveer M. C., DuBois D. L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7456.
125. Rakowski DuBois M. // Ibid. 1983. V. 105. P. 3710.
126. McKenna M., Wright L. L., Miller D. J. et al. // Ibid. 1983. V. 105. P. 5329.
127. Casevit C. J., Rakowski DuBois M. // Ibid. 1986. V. 108. P. 5482.
128. Pecoraro T. A., Chianelli R. R. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 430.
129. Startsev A. N., Shkuropat S. A., Kriventsov V. V. et al. // Mendeleev Comm. 1991. V. 1. P. 6.
130. Bulgakov N. N., Startsev A. N. // Ibid. 1991. V. 1. P. 97.
131. Hanack M., Deger S., Lange A. // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 83. P. 115.
132. Ahmad M. M., Underhill A. E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 165.
133. Gellmann A. J., Neiman D., Somorjai G. A. // J. Catal. 1987. V. 107. P. 92.
134. Gellmann A. J., Bussell M. E., Somorjai G. A. // Ibid. 1987. V. 107. P. 103.
135. Preston R. E., Benziger B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5010.
136. Schoofs G. R., Preston R. E., Benziger J. B. // Langmuir. 1985. V. 1. P. 5010.
137. Eekhof J. H., Hogeveen H., Kellogg R. M., Klei E. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 161. P. 183, 361.
138. Wasserman H. J., Kubas G. J., Ryan R. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2294.
139. Беленький Л. И., Гультай В. П. // Химия гетероциклических соединений. 1981. № 6. С. 723.
140. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. Новосибирск: Наука, 1977. 344 с.
141. Kuznetsov B. N., Kimkhai O. N., Gutchick D. et al. // Z. anorg. allg. chem. 1982. B. 493. S. 149.
142. Гутшик Д., Кимхай О. Н., Кузнецов Б. Н. и др. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 436.
143. Ефремов А. А., Хандрос А. Б., Даудов А. А., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1215.

Институт катализа СО РАН,
Новосибирск

THE REACTION MECHANISM OF THE TIOPHENE HYDROGENOLYSIS BY BIMETALLIC SULFIDE CATALYSTS

Startsev A. N.

The structure of the sulfide bimetallic special (SBMS) – the active component of the hydrodesulphurisation catalysts is examined. The major regularities of the tiophene hydrogenolysis reaction on the well-characterized catalysts are analyzed. The synchronic mechanism of the interaction of tiophene molecule with hydrogen in the coordinative SBMC sphere is grounded.

The bibliography includes 143 references.