

УДК 665.658.6

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

© 2023 г. А. Е. Батов^{1,*}, М. Я. Висалиев¹, Л. А. Зекель¹, Н. А. Кубрин¹,
А. У. Дандаев¹, А. М. Гюльмалиев¹, Х. М. Кадиев¹

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

* E-mail: batov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023

После доработки 24.03.2023

Принята к публикации 25.04.2023

Исследовано влияние фазового состава дисперсного молибденового катализатора на превращение высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтенов) в процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья. Суспензии частиц катализаторов получали из обратных эмульсий водных растворов прекурсора — парамолибдата аммония непосредственно в сырье в процессе гидроконверсии (*in situ*) или предварительно синтезировали суспензию катализатора (*ex situ*), которую затем добавляли в сырье. В качестве сырья использовали вакуумный остаток дистилляции нефти и тяжелую нефть. Эксперименты выполняли в проточном реакторе в условиях гидроконверсии с добавками к сырью донора серы. Методом *ex situ* получены частицы катализаторов с разным соотношением сульфидной и оксидной фазы Мо. Установлено, что с повышением содержания MoS₂ в составе дисперсного катализатора растет его активность в ингибировании цепных реакций термического крекинга, протекающих с образованием смол, асфальтенов и кокса. Отмечено снижение конверсии фракции выше 500°C в присутствии катализатора, связанное, по-видимому, насыщением и нейтрализацией активным водородом первичных радикалов термодеструкции, инициирующих зарождение и развитие цепной реакции термокрекинга.

Ключевые слова: дисперсный катализатор; сульфиды молибдена; гидроконверсия; высокомолекулярные компоненты

DOI: 10.56304/S2414215823010045; EDN: LQWDRT

Для удовлетворения растущего спроса на светлые нефтепродукты и повышения эффективности использования невозобновляемого углеводородного сырья все большее значение приобретает вовлечение в переработку тяжелых видов нефтяного сырья (ТНС) — остатков дистилляции нефти, тяжелых и нефтей, природных битумов. Однако, высокое содержание в них металлов и асфальто-смолистых веществ затрудняет использование для этой цели традиционных технологий или их применение становится экономически неоправданным. [1–3, 8]. Использование суспензионных технологий с применением стабилизированных в углеводородной среде наноразмерных частиц катализаторов существенно расширило возможности переработки ТНС.

Согласно современным представлениям, дисперсные катализаторы в условиях гидроконверсии

стабилизируют радикальные фрагменты молекул, образующиеся при термической деструкции высокомолекулярных компонентов сырья путем присоединения генерируемого катализатором активного водорода и, тем самым, ингибируют реакции полимеризации, протекающие с образованием кокса [4–9]. В отсутствие катализатора или при его недостаточной каталитической активности поликонденсация тяжелых радикальных фрагментов приводит к образованию кокса. Механизм процесса гидроконверсии схематично представлен на рис. 1.

В процессах гидроконверсии наиболее часто используются дисперсные катализаторы на основе соединений молибдена. Для получения суспензионного катализатора используют растворимые в сырье органические соединения молибдена [7, 8, 10], либо растворимые в воде соли молибдена. В последнем

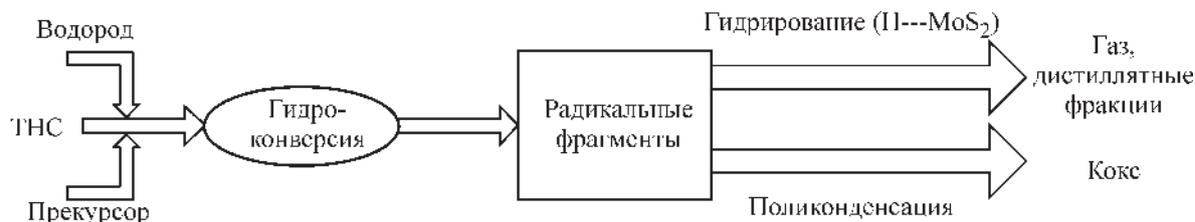


Рис. 1. Схема превращения тяжелого нефтяного сырья в процессе гидроконверсии.

случае при получении дисперсий катализатора готовят обратную эмульсию водного раствора молибденовой соли в сырье [10–12].

Формирование частицы дисперсного катализатора в процессе эмульсионного синтеза протекает через ряд последовательных стадий, включая получение обратной эмульсии водного раствора прекурсора (парамолибдата аммония), дегидратацию эмульсии, термическое разложение частиц ПМА с образованием оксидных форм (MoO_3 , MoO_2), восстановление водородом и сульфидирование оксидных форм с получением сульфидов Мо. При получении суспензий катализатора эмульсионным методом *in situ* сульфидирование происходит в результате взаимодействия прекурсора катализатора с сероводородом, образующимся в результате термодеструкции и гидрообессеривания серосодержащих компонентов сырья [13].

В составе суспензии дисперсного катализатора помимо сульфидов Мо могут присутствовать оксиды молибдена (MoO_2 , MoO_3) и коксообразные продукты термического крекинга сырья [13]. Очевидно, что фазовый состав дисперсного катализатора будет влиять на механизм процесса гидроконверсии и состав получаемых продуктов. В связи с изложенным, целью настоящей работы является изучение влияния

фазового состава синтезированного из обратной эмульсии дисперсного молибденового катализатора на превращение высокомолекулярных компонентов в процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с использованием в качестве сырья вакуумного остатка дистилляции нефти (гудрон АО «ТАНЕКО») и тяжелой нефти (ПАО «Татнефть») (табл. 1).

Эксперименты проводили на пилотной установке гидроконверсии с вертикальным проточным реактором по методике, описанной авторами ранее в работе [14] с использованием суспензий дисперсных молибден содержащих катализаторов, полученных эмульсионным методом из водного раствора прекурсора катализатора как *in situ*, так и *ex situ*. Для приготовления растворов прекурсора использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА) (ГОСТ 3765-78). При синтезе *in situ* водный раствор прекурсора эмульгировали в разогретом до 80°C сырье с помощью роторно-кавитационного диспергатора в течение 40 мин.

Таблица 1. Состав и свойства гудрона и тяжелой нефти

Название компонента	Гудрон	Тяжелая нефть
Плотность, при 20°C , кг/м ³	1003.4	952.6
Содержание серы, мас. %	3.3	3.6
Фракционный состав, мас. %:		
нк– 180°C	—	13.1
$180\text{--}350^\circ\text{C}$	—	20.7
$350\text{--}500^\circ\text{C}$	8.4	25.8
выше 500°C	91.6	41.0
Групповой углеводородный состав, мас. %		
парафино-нафтеновые	12.8	34.9
ароматические	57.4	43.7
смолы	25.6	16.8
асфальтены	4.3	4.7

Содержание молибдена в сырье гидроконверсии составляло 0.05–0.15 мас. %. Для гидрогенизации использовали водород из баллонов (ГОСТ Р 51673-2000). При синтеза катализатора *ex situ* в гудроне эмульгировали водный раствор ПМА из расчета получения обратной эмульсии, содержащей 5.0 мас. % Мо. Для получения суспензий дисперсных катализаторов разного фазового состава в приготовленную эмульсию вводили сульфидирующие добавки — диметилдисульфид или серу (сера молотая СТО 46484954-0021-2011). Синтез суспензии дисперсного катализатора проводили в реакторе по методике, описанной в работе [15]. Перед гидроконверсией в сырье растворяли необходимое количество приготовленной *ex situ* суспензии дисперсного катализатора из расчета 0.15 мас. % молибдена на гудрон.

Жидкий продукт гидроконверсии (гидрогенизат) подвергали атмосферно-вакуумной разгонке и определяли выход отдельных фракций: н.к. — 180°C, 180 — 350°C, 350 — 500°C и остатка выше 500°C.

Количественный состав газообразных продуктов определяли методом газовой хроматографии с помощью комплекса «Кристалл люкс 4000М» (ООО «Научно-производственная фирма «Мета-Хром»). Колонку насадочного типа с фазой NayeSep R (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 mesh) использовали для анализа газообразных углеводородов и сероводорода. Колонку насадочного типа с фазой MoleSieve 13X (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 mesh) использовали для анализа H₂, N₂, CO, CO₂. Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 200°C, газ-носитель — гелий (расход 30 мл/мин). Количество газообразных компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детектора. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Из гидрогенизатов экстракцией толуолом выделяли нерастворимые твердые частицы (НРТ). Для определения фазового состава частиц НРТ использовали метод рентгеновского фазового анализа на «Rigaku Rotaflex RU-200». Элементный состав частиц НРТ определяли рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL Perform'X». Групповой углеводородный состав фракций 350–500°C и остатка выше 500°C определяли на жидкостном хроматографе «Градиент-М» (АО «ИНХП»).

Конверсию сырья (Q) рассчитывали по уравнению:

$$Q = 100(M_{500(1)} - M_{500(2)})/M_{500(1)}, \% \quad (1)$$

где M₅₀₀₍₁₎ и M₅₀₀₍₂₎ — масса фракции выше 500°C в гудроне и гидрогенизате, соответственно.

Дополнительным критерием оценки эффективности катализатора служил выход кокса, отложившегося на стенках реактора, который определяли путем взвешивания реактора до и после эксперимента.

Конверсию высокомолекулярных компонентов — смол и асфальтенов (Q_{ВКМ}) рассчитывали по уравнению:

$$Q_{\text{ВКМ}} = 100(C_{\text{ВКМ}(1)} - C_{\text{ВКМ}(2)})/C_{\text{ВКМ}(1)}, \% \quad (2)$$

где C_{ВКМ(1)} и C_{ВКМ(2)} — содержание высокомолекулярного компонента в сырье и гидрогенизате, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В процессе гидроконверсии тяжелого сырья протекают реакции термического крекинга и каталитического гидрирования радикальных фрагментов термического разложения молекул высокомолекулярных компонентов. Для оценки влияния катализатора на механизм термокаталитического превращения тяжелого сырья выполнены эксперименты гидроконверсии гудрона без катализатора и в присутствии синтезированного эмульсионным методом *in situ* дисперсного молибденового катализатора. Изменение конверсии сырья в экспериментах достигалось варьированием объемной скорости подачи сырья и температуры в реакторе. В обоих вариантах экспериментов с ростом конверсии тяжелые высокомолекулярные компоненты разлагаются с образованием газа, дистиллятных фракций и кокса. Основным различием результатов экспериментов является выход продуктов радикальной полимеризации (кокса), который в присутствии дисперсного катализатора был почти на порядок ниже, чем в опыте без катализатора (рис. 2).

С целью синтеза дисперсных катализаторов *in situ* различного фазового состава и оценки их влияния на гидроконверсию гудрона опыты проводили в присутствии различных количеств сульфидирующей добавки, в качестве которой использовали диметилдисульфид (ДМДС), разлагающийся в условиях опыта с образованием сероводорода, содержание которого в реакционном газе существенно влияет на фазовый состав дисперсного катализатора [13, 14].

Эксперименты гидроконверсии гудрона проводили при давлении водорода 7.0 МПа, температуре 430°C, отношении водород/сырье 1000 нл/л, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Прекурсор — водный раствор ПМА (Мо = 0.15 мас. %, вода = 2 мас. % на гудрон) эмульгировали в гудроне

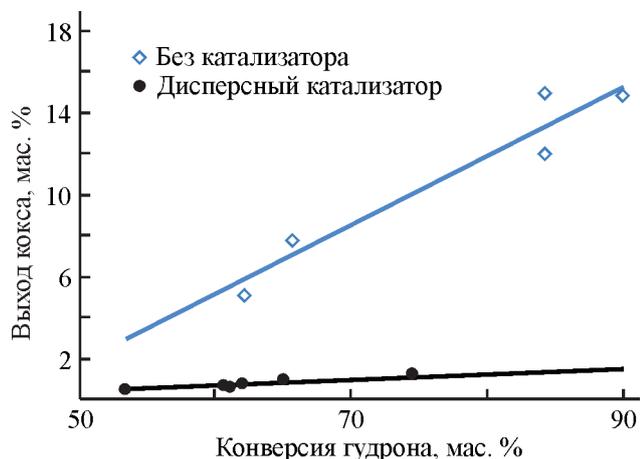


Рис. 2. Зависимость выхода кокса при конверсии гудрона в опытах без катализатора и в присутствии синтезированного *in situ* катализатора. Условия экспериментов: температура 420–435°C, объемная скорость сырья 0.5–1.0 ч⁻¹, давление водорода 7.0 МПа, содержание катализатора в реакторе 0.15 % Мо в расчете на гудрон.

(табл. 2). ДМДС вводили из расчета получения атомных соотношений молибден/сера в интервале от 1:1 до 1:4. В опыте без катализатора гудрон подвергается термическому крекингу, сопровождающемуся повышенным образованием дистиллятных фракций, газа и кокса (оп.1, табл. 2). В процессе образуется сероводород, содержание которого в реакционном газе составляет около 1.0 об. %. В газе, полученном в экспериментах с использованием катализаторов (оп. 2–5), содержание сероводорода было ниже, чем в опыте без катализатора, что обусловлено, по-види-

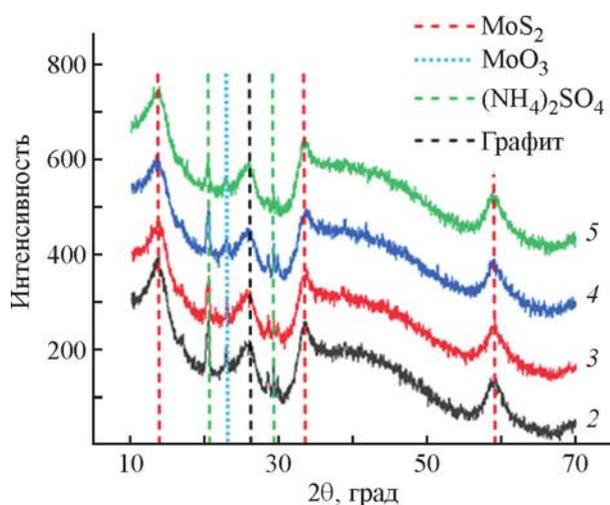


Рис. 3. РФА образцов НРТ, полученных из гидрогенизатов опытов гидроконверсии гудрона в присутствии синтезированного *in situ* катализатора. Номера рентгенограмм соответствуют номерам опытов из табл. 2.

мому, гидрогенолизом высокомолекулярных компонентов ТНС [16]. Добавление сульфидирующей добавки ДМДС привело к незначительному увеличению содержания H₂S в газе, которое, по-видимому, повлияло на состав катализатора в НРТ: увеличивалось содержание серы и снизилось содержание кислорода (табл. 2).

По данным РФА (рис. 3) в образцах НРТ, выделенных из гидрогенизатов, установлено присутствие графитизированных продуктов уплотнения ($2\theta = 25\text{--}27^\circ$). Рефлексы при угле дифракции $2\theta = 14^\circ, 33\text{--}35^\circ$ и 59° характерны для известных кристаллографических модификаций MoS₂ (2H и 3R) и Mo₃S₄. Присутствие на рентгенограммах рефлекса при $2\theta = 14^\circ$, отвечающего плоскости (002) MoS₂ (2H), свидетельствует о наличии в исследуемых образцах слоистых кристаллов сульфида молибдена с «пачечной» структурой.

В составе НРТ содержится от 10.2 до 12.4 % кислорода (табл. 2). По данным РФА основным кислородсодержащим соединением в составе НРТ предположительно является сульфат аммония с характерными рефлексами при угле дифракции $16.8^\circ, 20^\circ, 28\text{--}30^\circ$ (рис. 3). Оксидные формы соединений молибдена методом РФА достоверно идентифицировать не удалось, что, по-видимому, обусловлено рентгеноаморфным состоянием этих соединений и совпадением на дифрактограмме рефлексов оксидов Мо и графита (кокса). Слабые рефлексы при угле дифракции 22.6° характерны для MoO₃.

Изменения в составе НРТ незначительно влияют на выход дистиллятных фракций, конверсию гудрона и групповой состав фракций гидрогенизата выше 350°C (табл. 2, рис. 4). С увеличением отношения Мо:S в прекурсор катализатора наблюдается незначительное снижение выхода смол. Из полученных данных можно заключить, что при гидроконверсии гудрона с применением синтезированных *in situ* катализаторов введение сульфидирующего реагента не оказывает существенного влияния на содержание сероводорода в газовой фазе и фактически не отражается на фазовом составе получаемого катализатора (рис. 3).

Эксперименты по гидроконверсии тяжелой нефти (ТН) проводили при $P = 7.0$ МПа, $T = 430^\circ\text{C}$, водород/сырье = 1000 нл/л, объемная скорость подачи сырья = 1 ч⁻¹. Прекурсор катализатора — раствор ПМА (Мо = 0.15 мас. %, H₂O = 2.0 мас. %) (табл. 3). В отсутствие катализатора ТН подвергается термическому крекингу с высоким выходом продуктов уплотнения, отлагающихся на стенках реактора (4.81 %) и присутствующих в виде НРТ — взвешенных частиц в гидрогенизате (0.7 %) ((оп. 6, табл. 3). В присутствии синтезированного *in situ* катализато-

Таблица 2. Гидроконверсия гудрона с использованием синтезированного *in situ* катализатора

Опыт	1*	2	3	4	5
Сульфидирующая добавка	—	—	ДМДС (Mo:S = 1 атомн.)	ДМДС (Mo:S = 1:2 атомн.)	ДМДС (Mo:S = 1:4 атомн.)
Выход продуктов гидроконверсии, мас. %					
Газ	3.18	2.19	2.20	2.16	2.27
Гидрогенизат, в т. ч.:	88.5	97.55	97.38	97.57	97.39
фракция н.к. — 180°C	21.2	11.3	9.13	10.0	11.7
фракция 180 — 350°C	20.1	19.3	24.0	22.4	21.6
фракция 350 ≈ 500°C	17.9	26.2	17.8	22.6	18.7
фракция выше 500°C	29.3	40.8	46.5	42.6	45.4
Продукты уплотнения (кокс), в т. ч.:	8.32	0.26	0.42	0.27	0.34
НРТ из гидрогенизата	2.63	0.20	0.32	0.20	0.25
отложения на стенках реактора	5.69	0.06	0.10	0.07	0.09
Показатели процесса					
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.982	0.952	0.962	0.952	0.958
Содержание H ₂ S в газе, об. %	1.04	0.916	0.924	0.935	0.955
Конверсия фр. выше 500°C, мас. %	68.0	55.4	49.3	53.5	50.4
Элементный состав НРТ, мас. %					
С	82.52	65.7	66.1	64.43	66.9
Н	4.95	3.11	3.16	3.04	3.36
S	3.03	7.69	7.93	9.22	8.63
N	1.42	2.21	2.18	2.34	2.39
O	8.08	12.43	11.7	11.4	10.2
Mo	—	8.86	8.93	9.57	8.52
S:Mo, атомное	—	2.60	2.66	2.89	3.04
O:Mo, атомное	—	8.42	7.86	7.15	7.18
Групповой состав фракции выше 350°C гидрогенизата, мас. %					
Парафино-нафтяные УВ	9.8	14.5	11.2	12.9	12.6
Ароматические УВ	20.9	28.5	27.8	29.9	27.9
Смолы	10.4	16.1	15.5	14.1	14.5
Асфальтены	6.2	2.9	3.3	3.0	3.4
Конверсия смол, мас. %	59.4	37.3	39.5	45.0	43.5
Конверсия асфальтенов, мас. %	-43.1	31.7	23.2	29.7	20.8

* Без катализатора, 2.0 мас. % воды.

ра (оп. 7–10) выход продуктов уплотнения снижается практически до нуля, во фракциях гидрогенизата возрастает содержание парафино-нафтяных УВ и снижается содержание смол и асфальтенов по сравнению с опытом без катализатора. В опытах 8–10 добавка ДМДС, как и в опытах с гудроном, практически не оказывает существенное влияние на показатели процесса гидроконверсии и групповой состав тяжелых фракций (табл. 3).

Снижение общей конверсии фракции выше 500°C с 79,03 до 52,4% при добавлении катализатора обусловлено, скорее всего, торможением цепных реакций термического крекинга, инициируемых первичными радикалами. В опытах с катализатором первичные радикалы насыщаются и нейтрализуются генерируемым катализатором активным водородом, а это снижает скорость начальной стадии процесса гидроконверсии — термического расщепления

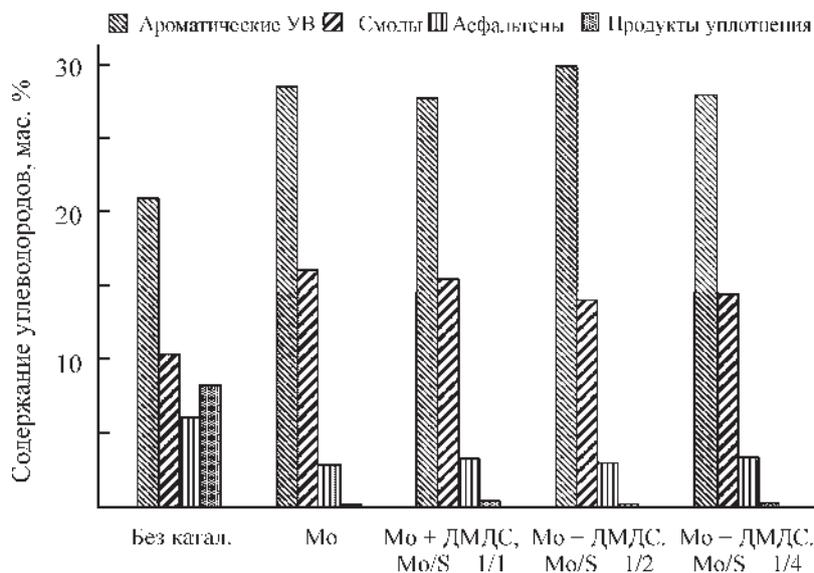


Рис. 4. Зависимость группового состава фракции выше 350°C при гидроконверсии гудрона от состава каталитической системы.

Таблица 3. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии синтезированного *in situ* катализатора

Опыт	6*	7	8	9	10
Сульфидирующая добавка	—	—	ДМДС (Mo/S = 1/1 атомн.)	ДМДС (Mo/S = 1/2 атомн.)	ДМДС (Mo/S = 1/4 атомн.)
Выход продуктов гидроконверсии, мас. %					
Газ	2.34	2.33	2.07	2.44	2.34
Гидрогенизат, в т. ч.:	92.15	97.4	97.6	97.4	97.4
фракция н.к. — 180°C	32.0	22.3	19.7	20.1	18.6
фракция 180 — 350°C	42.0	31.5	32.2	31.6	32.1
фракция 350 — 500°C	9.55	24.1	22.8	23.7	24.5
фракция выше 500°C	8.6	19.5	22.9	22.0	22.2
Продукты уплотнения (кокс), в т. ч.:	5.51	0.27	0.33	0.16	0.26
в НРТ из гидрогенизата	0.70	0.19	0.27	0.07	0.18
отложения на стенках реактора	4.81	0.08	0.06	0.09	0.08
Показатели процесса					
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.8325	0.896	0.911	0.902	0.897
Конверсия фр. выше 500°C, мас. %	79.03	52.41	44.19	46.33	45.85
Групповой состав фракции выше 350°C гидрогенизата, мас. %					
Парафино-нафтеновые УВ	4.1	13.0	13.7	13.3	14.1
Ароматические УВ	8.9	21.6	22.1	22.4	22.7
Смолы	3.4	6.7	7.5	7.5	7.6
Асфальтены	1.7	2.3	2.5	2.5	2.2
Конверсия смол, мас. %	86.6	74.0	70.8	70.7	70.2
Конверсия асфальтенов, мас. %	59.6	45.6	40.9	41.7	48.4

* Без катализатора, 2.0 % воды.

компонентов сырья и протекания цепной реакции терморекинга с преимущественным образованием смол, асфальтенов и кокса.

На рентгенограммах НРТ, выделенных из гидрогенизаторов ТН, присутствуют рефлексы при угле дифракции 25–27°, соответствующие графитизированным продуктам уплотнения, сульфату аммония — рефлексы при 16.8°, 20° и 28–30°, гексагональному MoS₂ при 14°, 33–35° и 59°) и MoO₃ при 22.6°. Следует отметить, что дифрактограммы опытов добавкой ДМДС (оп. 7–10) и без него (оп. 6) практически идентичны, это позволяет заключить, что введение сульфидирующего агента не влияет на фазовый состав катализатора (рис. 5).

Следует отметить, что фазовый состав катализаторов, полученных эмульсионным методом *in situ* в условиях пилотной установки гидроконверсии ТН и ТНС практически не изменяется в зависимости от количества вводимого сульфидирующего реагента, что обусловлено, по-видимому, достаточным количеством сероводорода, образующегося при разложении серосодержащих компонентов тяжелого сырья. Можно полагать, что в условиях гидроконверсии тяжелого сырья, содержащего не менее 3% серы, обеспечивается достаточно высокая степень сульфидирования прекурсора катализатора и добавление дополнительного донора серы к сырью не оказывает существенного влияния на фазовый состав катализатора.

В следующей серии опытов изучены свойства молибденсодержащих катализаторов, полученных *ex situ* эмульсионным методом по методике, изложенной в работе [15]. Катализаторы различаются по элементному составу. Атомное отношение S/Mo в частицах катализатора растет в ряду 2ex, 1ex, 3ex.

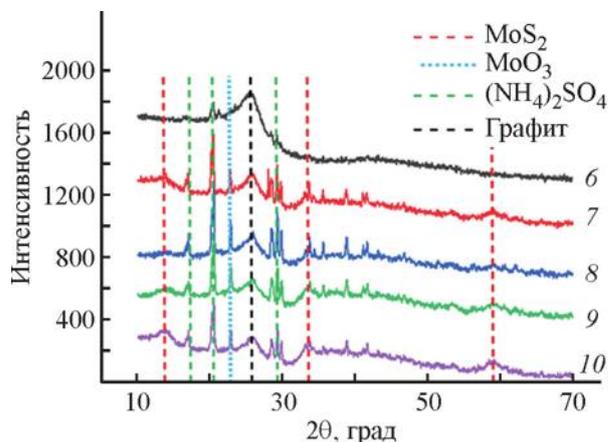


Рис. 5. РФА образцов НРТ, полученных из гидрогенизаторов опытов гидроконверсии тяжелой нефти в присутствии синтезированного *in situ* катализатора. Номера рентгенограмм соответствуют номерам опытов из табл. 3.

В той же последовательности снижается атомное отношение O/Mo (табл. 5).

На рентгенограммах полученных *ex situ* катализаторов четко идентифицируются рефлексы, соответствующие гексагональному MoS₂ и MoO₂ (рис. 6–8). Сопоставляя интенсивности рефлексов MoS₂ при угле дифракции 14° и MoO₂ при 26° следует отметить, что содержание сульфидной фазы в катализаторах растет в ряду 2ex, 1ex, 3ex. В той же последовательности снижается содержание диоксида молибдена.

Данные РФА согласуются с данными элементного состава синтезированных *ex situ* катализаторов.

Гидроконверсию гудрона в присутствии синтезированных *ex situ* катализаторов проводили при

Таблица 5. Свойства дисперсных частиц катализаторов, синтезированных *ex situ*

Катализатор	1ex	2ex	3ex
Состав концентрированной суспензии частиц катализатора в гудроне, мас. %			
Содержание Mo	4.26	4.26	6.11
Содержание S	3.86	4.42	5.95
НРТ	6.07	7.35	7.91
Состав частиц катализатора, %			
C	3.7	1.88	16.1
H	0.82	0.73	1.63
S	8.87	5.41	26.4
N	1.08	1.32	0.71
O	16.37	19.66	2.56
Mo	69.16	71	52.6
SMo/Mo, атомн.	0.38	0.23	1.51

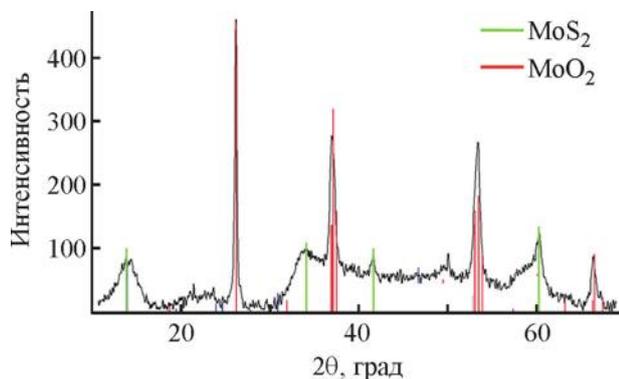


Рис. 6. РФА образца НРТ катализатора 1ex.

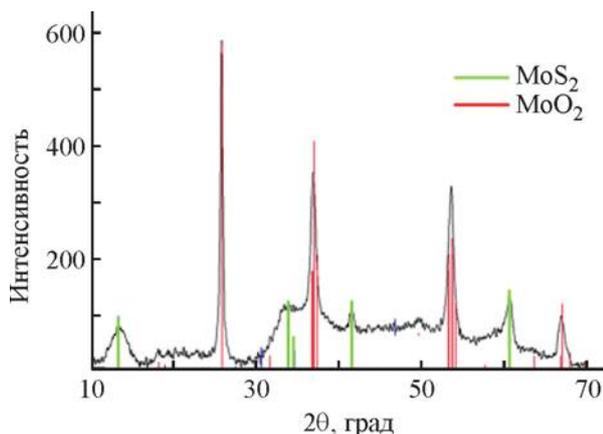


Рис. 7. РФА образца НРТ катализатора 2ex.

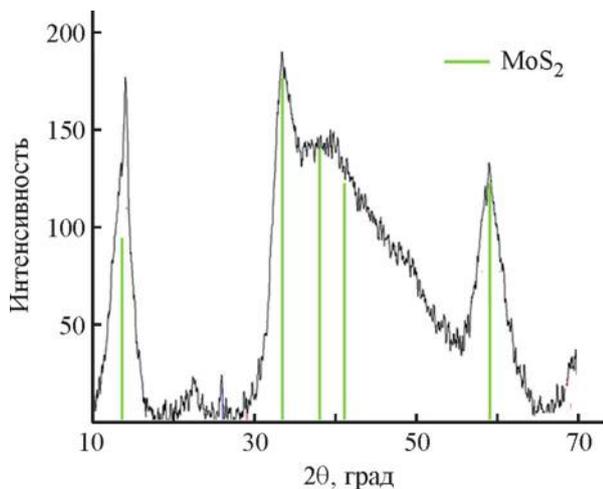


Рис. 8. РФА образца НРТ катализатора 3ex.

$T = 430^{\circ}\text{C}$, водород/сырье 1000 нл/л, объемная скорость подачи сырья 1 ч^{-1} . Содержание молибдена в гудроне 0.15 мас. % (табл. 6). Наибольшие значения конверсии (59.52 %) и выхода продуктов уплотнения получены при использовании катализатора 2ex, который характеризуется низким содержанием в

своем составе сульфидной фазы MoS_2 (рис. 10). При низком содержании сульфидной фазы молибдена в составе катализатора не обеспечивается генерация активированного водорода в реакционную смесь и обуславливает снижение скорости реакций гидрирования по сравнению с реакциями термического крекинга, что приводит в конечном итоге к увеличению образования продуктов полимеризации — кокса.

Не наблюдается существенной разницы между результатами опытов 11 и 13, в которых использовали катализаторы с разным содержанием MoS_2 . Причиной этого может быть дополнительное сульфидирование катализаторов в процессе эксперимента. Об этом свидетельствуют данные РФА частиц катализаторов в НРТ, выделенных из гидрогенизатов опытов 11–13, приведенных на рис. 9–11. На рентгенограммах помимо рефлексов, отвечающих соединениям молибдена, присутствуют рефлексы, отвечающие графитизированным продуктам уплотнения при угле дифракции $25\text{--}27^{\circ}$, 44° и кристаллов твердых парафинов при 21.5° , образующихся при экстракционном выделении катализатора толуолом. Рефлексы, отвечающие графиту, совпадает с основной линией MoO_2 при угле 26° и маскируют ее. Поэтому для оценки изменения фазового состава катализатора в процессе гидроконверсии целесообразно сопоставить интенсивности полос MoS_2 при 14° и MoO_2 при 36.8° в исходных катализаторах и катализаторах в НРТ, выделенных из гидрогенизата. Сопоставление этих данных показывает, что в катализаторе, выделенном из гидрогенизата опыта 11, отношение MoS_2/MoO выше, чем в исходном катализаторе 1ex, что обусловлено, по-видимому, дополнительным сульфидированием катализатора 1ex в условиях эксперимента. В катализаторе, вы-

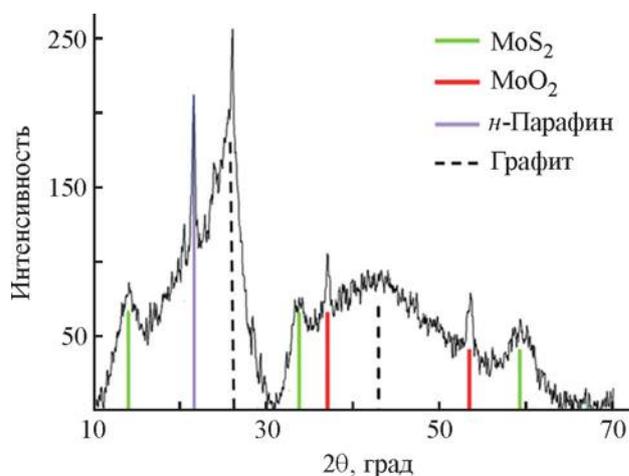


Рис. 9. РФА образцов НРТ, полученных из гидрогенизата опыта гидроконверсии гудрона в присутствии синтезированного *ex situ* катализатора 1ex.

Таблица 6. Гидроконверсия гудрона в присутствии синтезированных *ex situ* катализаторов

Опыт	11	12	13
Катализатор	1ex	2ex	3ex
SMo/Mo в кат., атомн.	0.38	0.23	1.51
Выход продуктов гидроконверсии, мас. %			
Газ	2.49	2.84	2.53
Гидрогенизат, в т. ч.:	97.33	94.43	97.31
фракция н.к. – 180°C	8.83	13.83	10.01
фракция 180 – 350°C	18.9	21.7	16.5
фракция 350 – 500°C	17.2	21.8	22.5
фракция выше 500°C	52.4	37.1	48.3
Продукты уплотнения (кокс), в т. ч.:	0.18	2.73	0.16
в составе НРТ	0.09	2.59	0.16
отложения на стенках реактора	0.09	0.14	<0.01
Показатели процесса			
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.954	0.957	0.953
Конверсия фр. выше 500°C, мас. %	42.84	59.52	47.31
Групповой состав фракции выше 350°C гидрогенизата, мас. %			
Парафино-нафтеновые УВ	13.7	10.3	16.9
Ароматические УВ	36.6	28.2	34.7
Смолы	16.0	15.7	15.4
Асфальтены	3.2	4.7	3.9
Конверсия смол, % мас.	37.5	38.5	39.7
Конверсия асфальтенов, % мас.	24.4	-8.7	9.0

деленном из гидрогенизата оп. 12, кристаллическая фаза MoS₂ методом РФА не обнаружена. Поскольку условия синтеза используемых катализаторов были различные, можно предположить, что при определенных условиях синтеза в катализаторе 2ex

сформировался аморфный дисульфид Мо или фаза оксида Мо, устойчивая к действию сероводорода.

Влияние фазового состава дисперсного молибденового катализатора, синтезированного *ex situ*, на групповой состав фракции выше 500°C представлено на рис. 12. Следует отметить, что дисперсный

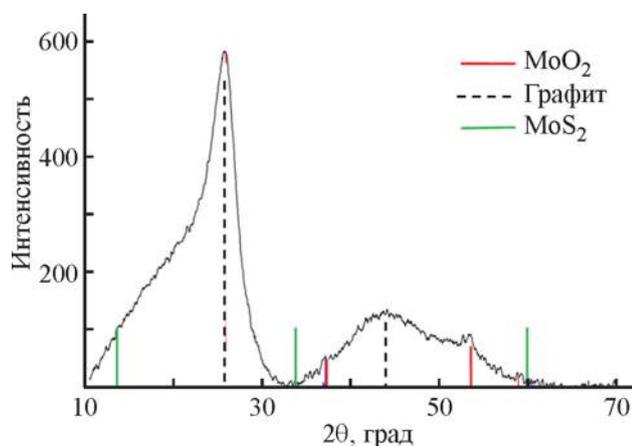


Рис. 10. РФА образцов НРТ, полученных из гидрогенизата опыта гидроконверсии гудрона в присутствии синтезированного *ex situ* катализатора 2ex.

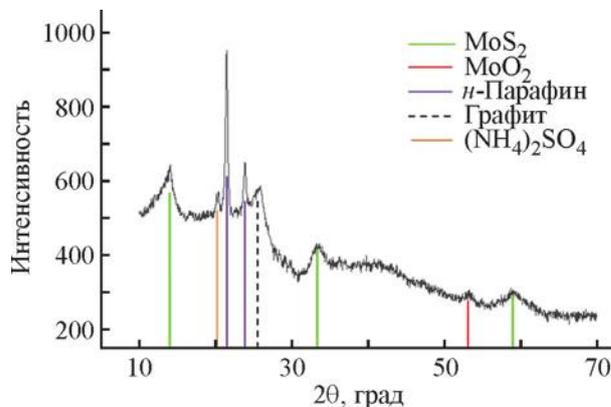


Рис. 11. РФА образцов НРТ, полученных из гидрогенизата опыта гидроконверсии гудрона в присутствии синтезированного *ex situ* катализатора 3ex.

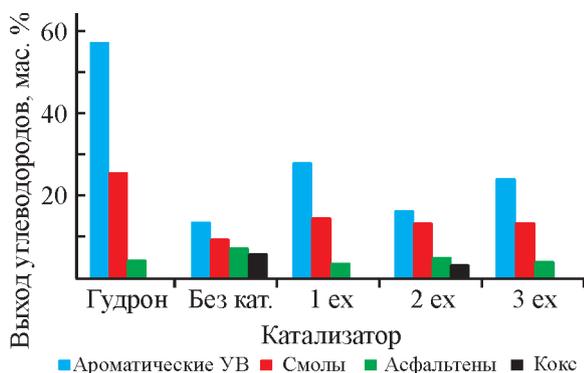
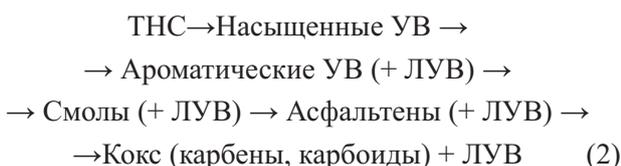


Рис. 12. Выход высокомолекулярных продуктов гидроконверсии гудрона при использовании синтезированных *ex situ* катализаторов.

катализатор катализирует процессы превращения высокомолекулярных ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в жидкие продукты. С ростом содержания сульфидной фазы Мо в составе дисперсного катализатора растет активность катализатора в реакциях гидрогенолиза смол и асфальтенов и ингибирования реакций полимеризации, протекающих с образованием кокса. В отсутствие катализатора превращение ТНС протекает по схеме термического крекинга [17–19].



где ЛУВ – легкие углеводороды с меньшей молекулярной массой, чем исходный компонент.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что фазовый состав катализаторов, получаемых как *in situ*, так и *ex situ*, существенно влияет на результаты гидроконверсии. При содержании в сырье около 3% серы не требуется добавлять к сырью дополнительно доноров серы для сульфидирования прекурсора катализатора. Увеличение отношения $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$ в составе дисперсных молибденовых катализаторов снижает скорость реакции инициирования термического крекинга в результате гидрирования радикальных фрагментов деструкции молекул смол и асфальтенов и снижает образование продуктов радикальной полимеризации-кокса.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН.

Конфликт интересов

Х. М. Кадиев является членом редколлегии журнала Нефтехимия. Авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Батов Александр Евгеньевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0802-4077>
Висалиев Мурат Яхьяевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>
Зекель Леонид Абрамович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-5367>
Кубрин Никита Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3639-1317>
Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6644-9287>
Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>
Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Список литературы

1. *Alshareef A. H.* The asphaltenes: definition, properties, and reactions of model compounds // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. N 1. P. 16–30
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03291>
2. *Дмитриев Д. Е., Головки А. К.* Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125 [*Dmitriev D. E., Golovko A. K.* Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petrol. Chem*. 2010. V. 50. P. 106–113.
<https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].
3. *Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Sharafutdinov I., Nikolova R., Veli A., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Toteva V.* Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part II: SARA fractions and heavy oils. // *Oxidation Communications*. 2017. V. 40. N 3. P. 1191–1208.
4. *Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х.* Синтез и свойства наноразмерных систем — эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351.
<https://doi.org/10.7868/S0028242114050062>
[*Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh.* Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
5. *Sahu R., Song B. J., Im J. S., Jeon Y. P., Lee Ch. W.* A review of recent advances in catalytic hydrocracking

- of heavy residues // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 27. P. 12–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
6. *Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J.* Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catalysis Today*. 2014. V. 220 – 222. P. 248–273. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016>
 7. *Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E.* The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/c2cy20448g>
 8. *Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moscotti D., Pollesel P.* Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: developments and perspectives. // *J. Catal.* 2013. V. 308. P. 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002>
 9. *Rogel E., Ovalles C., Pradhan A., Leung P., Chen N.* Sediment formation in residue hydroconversion processes and its correlation to asphaltene behavior // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 11. P. 6587–6593. <https://doi.org/10.1021/ef401614a>
 10. *Kang K. H., Tae K. G., Park S., Seo P. W., Seo H., Lee C. W.* A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil // *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. V. 76. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.022>
 11. *Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Зекель Л. А., Кадиева М. Х.* Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 1–7. <https://doi.org/10.1134/S2414215818010045> [*Khadzhiiev S. N., Kadiev Kh. M., Zekel' L. A., Kadieva M. Kh.* Heavy Oil Hydroconversion in the Presence of Ultrafine Catalyst // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 7. P. 535–541. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>].
 12. *Кадиев Х. М., Кадиева М. Х., Зекель Л. А., Эрман Е. С., Хаджиев С. Н.* Свойства обратных эмульсий водных растворов прекурсоров наноразмерных катализаторов // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 2. С. 153–161. <https://doi.org/10.1134/S0023291219020046> [*Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh., Zekel' L. A., Erman E. S., Khadzhiiev S. N.* The properties of water-in-oil emulsions of aqueous solutions of precursors for nanosized catalysts // *Kolloidnyi Zhurnal*. 2019. V. 81. N 2. P. 90–97. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19020042>].
 13. *Зекель Л. А., Гюльмалиев А. М., Батов А. Е., Висалиев М. Я., Кадиева М. Х., Дандаев А. У., Магоматов Э. Э., Кубрин Н. А., Кадиев Х. М.* Сульфидирование дисперсного молибденового катализатора сероводородом, образующемся при гидроконверсии нефтяного сырья // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 2. С. 75–83. <https://doi.org/10.1134/S2414215821020088> [*Zekel L. A., Gyulmaliev A. M., Batov A. E., Visaliev M. Ya., Kadieva M. Kh., Dandaev A. U.,*
 - Magomadov E. E., Kubrin N. A., Kadiev Kh. M.* Sulfidation of a dispersed molybdenum catalyst with hydrogen sulfide formed from hydroconversion of petroleum feedstock // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 10. P. 1096–1103. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100029>].
 14. *Кадиев Х. М., Зекель Л. А., Кадиева М. Х., Гюльмалиев А. М., Батов А. Е., Висалиев М. Я., Дандаев А. У., Магоматов Э. Э., Кубрин Н. А.* Влияние условий гидроконверсии на состав и свойства формирующегося in situ ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 1–10. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020057> [*Kadiev Kh. M., Zekel' L. A., Kadieva M. Kh., Gyul'maliev A. M., Batov A. E., Visaliev M. Ya., Dandaev A. U., Magomadov E. E., Kubrin N. A.* Effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine Mo-containing catalyst formed in situ effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine Mo-containing catalyst formed in situ // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 10. P. 1154–1163. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
 15. *Максимов А. Л., Зекель Л. А., Кадиева М. Х., Гюльмалиев А. М., Дандаев А. У., Батов А. Е., Висалиев М. Я., Кадиев Х. М.* Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 516–523. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050101> [*Maksimov A. L., Zekel' L. A., Kadieva M. Kh., Gyul'maliev A. M., Dandaev A. U., Batov A. E., Visaliev M. Ya., Kadiev Kh. M.* Assessment of the activity of dispersed catalysts in hydrocracking reactions of hydrocarbonaceous feedstock // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 968–974. <https://doi.org/10.1134/S096554411909010X>].
 16. *Maximov A. L., Kadiev Kh. M., Zekel L. A., Gyul'maliev A. M., Kadieva M. Kh.* Particular kinetic patterns of heavy oil feedstock hydroconversion in the presence of dispersed nanosize MoS₂ // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92 (7). P. 1111–1121. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0204>
 17. *Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Sharafutdinov I., Nikolova R., Veli A., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Toteva V.* Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part II: SARA fractions and heavy oils. // *Oxidation Communications*. 2017. V. 40. N 3. P. 1191–1208.
 18. *Joshi J. B., Pandit A. B., Kataria K. L., Kulkarni R. P., Sawarkar A. N., Tandon D., Ram Y., Kumar M. M.* Petroleum residue upgradation via visbreaking: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 8960–8988. <https://doi.org/10.1021/ie0710871>
 19. *Rahimi P., Dettman H., Nowlan V., DelBianco A.* Molecular transformation during heavy oil upgrading // *Prep. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. National Meeting, San Francisco, CA, 1997*. P. 23–26.