

УДК 665.654.2;544.478.01;544.478.023.57

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ *IN SITU* В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2015 г. С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, О. М. Жигалина¹, М. Х. Кадиева, Д. Н. Хмеленин¹

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва*

E-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2015 г.

Представлены результаты исследований структуры и свойств наноразмерных частиц молибденосодержащего катализатора, выводимого из реакционной системы с тяжелыми продуктами гидроконверсии. Установлены размер частиц катализатора, особенности структуры и фазового состава. Показана слоистая структура частиц MoS₂, синтезированного *in situ* в реакторе гидроконверсии. Отдельные пластины имеют толщину 0.6–0.7 нм и среднюю длину 9.8 нм. Установлено, что в условиях нарушающих равновесное состояние дисперсии катализатора в реакционной среде, происходит агрегация монослоевых частиц в пачки, сферы и адсорбция их на поверхности коксовых частиц. Изучено распределение катализатора в тяжелых фракциях продуктов реакции. Показано, что молибден практически количественно переходит во фракцию 500°C+ гидрогенизата, что важно для рециклинга катализатора.

Ключевые слова: гидроконверсия, наночастицы катализатора, дисульфид молибдена, электронная микроскопия, кокс.

DOI: 10.7868/S0028242115060131

Процесс гидроконверсии в дисперсной фазе является в настоящее время наиболее эффективным способом глубокой переработки тяжелого углеродсодержащего сырья с получением ценных дистиллятных продуктов. При этом гидроконверсия реализуется с применением наноразмерных и ультрадисперсных частиц сульфидов молибдена, вольфрама, их сочетаний с промотирующими добавками, полученных *in situ* в реакторе гидроконверсии из водо- или маслорастворимых предшественников катализатора [1–4]. Гидроконверсия с участием наноразмерных частиц дисперсной фазы, взвешенных в углеводородной дисперсионной среде, в варианте, названном нами наногетерогенным катализом [5], реализуется при чрезвычайно низкой концентрации катализатора в реакционной зоне (~0.05 мас. %) и с осуществлением его рециркуляции с частью непревращенного сырья и тяжелых продуктов реакции из блока ректификации в реактор [6]. Такая реакционная система позволяет перерабатывать практически любое тяжелое сырье без ограничений по содержанию металлов и высокомолекулярных компонентов с достижением более высоких показателей переработки по сравнению с известными технологиями гидроконверсии.

В этой связи чрезвычайно интересно исследование наноразмерных частиц катализатора, выделенных непосредственно из реакционной смеси,

являющейся фактически дисперсионной средой. Так как новая технология гидроконверсии предусматривает вывод из циркуляционного контура “реактор – блок разделения” части потока совместно с катализатором, металлами, содержащимися в сырье, частицами образовавшегося кокса, высококипящими продуктами реакции, непревращенной частью сырья, то целесообразно изучение компонентов в этой смеси. Установление структуры и свойств выводимых из системы наночастиц катализатора может стать важным элементом в понимании каталитического действия наночастиц и механизма превращений компонентов тяжелого нефтяного сырья в процессе гидроконверсии.

Цель настоящей работы состояла в исследовании структуры и свойств наноразмерных частиц катализатора гидроконверсии, синтезированных *in situ* в дисперсионной среде сырья и продуктов, и выводимых из реакционной системы в составе продуктов превращения. В задачи исследования входило установление фазового состава выводимого катализатора, структурно-морфологических особенностей частиц катализатора и количественного распределения катализатора в тяжелых фракциях продуктов гидроконверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья проводили на проточной установке высокого давления в присутствии синтезированных *in situ* частиц катализатора [6–7].

Для исследований в качестве исходного сырья были взяты 4 образца тяжелого нефтяного сырья – гудроны западно-сибирской (образец 1, 2) и карбоновой нефти (образец 3) и природный битум (ПБ), основные характеристики которых приведены в табл.1. Для снижения вязкости ПБ использовали легкий газойль (разбавитель), который добавляли в количестве 10–50 мас. % по отношению к битуму.

В качестве прекурсора катализатора использовали парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 3765-78). Для подачи в реактор проточной установки предварительно готовили обращенную эмульсию, дисперсионная среда и дисперсная фаза которой представлены исходным сырьем и водным раствором прекурсора катализатора, соответствен-

но. Загрузка водного раствора прекурсора на сырье составляла 0.05 мас. % (в расчете на молибден) и 2 мас. % воды. Катализатор сульфидировали *in situ* в реакторе пилотной установки в результате взаимодействия продуктов деструкции прекурсора с сероводородом, образующимся при термическом крекинге серосодержащих компонентов сырья в атмосфере водорода.

Гидроконверсию проводили при температуре (T) 430–450°C, давлении (P) 7.0 МПа, объемной скорости подачи сырья (V) 2.2 ч⁻¹ и кратности водорода к сырью ($\text{H}_2/\text{сырье}$) до 1000 нл/л. Основные варьируемые параметры: состав сырья и температура в реакторе, влияющие на конверсию сырья за проход, определяемую содержанием фракции 500°C+ в жидких продуктах реакции (гидрогенизате), и образование кокса [8]. Конверсию фракции 500°C+ и выход кокса рассчитывали по результатам экспериментов в соответствии с формулами (1) и (2).

$$\text{Конверсия Фр. } 500^\circ\text{C}+ = \left(1 - \frac{\text{Фр. } 500^\circ\text{C}+ (\text{мас. \%}) \text{ в гидрогенизате}}{\text{Фр. } 500^\circ\text{C}+ (\text{мас. \%}) \text{ в сырье}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где значения “Фр. 500°C+ (мас. %) в сырье” приведены в табл. 1.

$$\text{Выход кокса} = \left(\frac{\text{Количество кокса в реакторе (г)}}{\text{Количество переработанного сырья (г)}} \right) \times 100\%. \quad (2)$$

Изучение частиц катализатора, выводимых из системы в составе тяжелых продуктов, затруднено в связи с необходимостью выделения наноразмерных частиц с сохранением их размера и сложностью физико-химического исследования выделенного образца, в котором помимо катализатора присутствует значительное количество микроэлементов сырья и кокса.

Для изучения структуры и свойств частиц катализатора, выводимого из реакционной системы, были взяты тяжелые остатки продуктов гидроконверсии, в которые переходит катализатор, в частности кокс, собранный со стенок реактора, жидкие продукты гидроконверсии (гидрогенизат) и фракция 500°C+, полученная после атмосферно-вакуумного фракционирования гидрогенизата. Катализатор, содержащийся в гидрогенизате и фракции 500°C+, выделяли методом фильтрования их растворов в толуоле. Выделенный при фильтрации нерастворимый в толуоле остаток, содержащий частицы катализатора, сушили под вакуумом при температуре 50°C (далее НРТ). Образцы кокса, собранные со стенок реактора, перед исследованием промывали толуолом и сушили под вакуумом при температуре 50°C (далее КНРТ).

Исследование структуры и свойств частиц катализатора осуществляли с помощью электронного микроскопа Теснаі G²30ST методами ТЕМ (просвечивающей электронной микроскопии), EDX (энерго-дисперсионного анализа), HAADF STEM (просвечивающе-растровой электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля) и дифракционного анализа при ускоряющем напряжении 300 кВ. Для исследований использовали образцы НРТ, содержащие катализатор, которые предварительно диспергировали ультразвуком в ацетоне в течение 5–10 мин, затем суспензию с помощью специального дозатора наносили на медные сетки с тонкой микродырчатой аморфной углеродной подложкой для ТЕМ исследований.

Содержание молибдена в исследуемых образцах НРТ и КНРТ определяли методом пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии (AAnalyst 400). Методика пробоподготовки предусматривала растворение образцов в минеральных кислотах и озонирование при 450°C.

Средний диаметр частиц дисперсной фазы в гидрогенизате определяли методом динамического рассеяния света (DLS) (N5 Submicron Particle Size Ana-

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья

Показатели	Исходное сырье				Разбавитель
	гудрон, образец 1	гудрон, образец 2	гудрон, образец 3	природный битум	легкий газойль
Плотность (20°C), кг/м ³	1003	999	1028	1099	955
Фракционный состав, мас. %:					
НК–180°C	0	0	0	0	2.5
180–350°C	0	0	0	0	96.0
350–500°C	16.6	5.0	5.0	5.0	0.6
500°C+	83.4	95.0	95.0	95.0	0.9
Содержание серы, мас. %	3.5	2.2	3.9	4.7	2.9
Групповой состав, мас. %:					
парафино-нафтеновые углеводороды	20.7	22.4	24.4	18.6	56.6
ароматические углеводороды	49.8	47.8	50.2	42.2	39.0
смолы	21.7	23.6	22.3	28.0	4.4
асфальтены	7.8	6.2	3.1	11.2	0
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	16.2	15.3	21.5	13.3	0.2
Содержание металлов, ppm:					
ванадий	181	149	476	213	–
никель	55	42	125	67	–

Таблица 2. Результаты экспериментов по гидроконверсии ($P = 7.0$ МПа, $V = 2.2$ ч⁻¹)

Опыт	Сырье	Условия гидроконверсии	Выход продуктов уплотнения, мас. %	Конверсия фракции 500°C+, мас. %
A	Гудрон, образец 1	Без катализатора $T = 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/л	5.3	62
B	Гудрон, образец 1	$T = 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/л	1.1	72
C	Гудрон, образец 2	$T = 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 900$ нл/л	0.8	60
D	ПБ : ЛГКК (1 : 9 мас.)	$T = 430^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 600$ нл/л	0.6	59
E	ПБ : ЛГКК (1 : 1 мас.)	$T = 430^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 600$ нл/л	0.08	34
F	Гудрон, образец 3	$T = 430^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/л	0.00	42
G	Гудрон, образец 3	$T = 440^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/л	0.02	47
H	Гудрон, образец 3	$T = 450^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нл/л	0.04	54

lyzer, Beckman Coulter). Образцы предварительно растворяли в толуоле (ГОСТ 5789-78). Угол детекции рассеянного света – 90°, температура – 20°C, источник света — гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью 25 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения структуры и свойств частиц катализатора, выделяемых из тяжелых продуктов гидроконверсии, была проведена серия экспериментов, результаты которых приведены в табл. 2. Опыт А соответствовал условиям “холостого” опыта (без использования катализатора), при этом наблюдали наибольшее коксообразование (5.3 мас. %). Резуль-

таты последующих каталитических экспериментов (опыты В, С) показывают, что при прочих равных условиях введение катализатора (опыты А, В), увеличение содержания фракции 500°C+ в сырье (опыты В–Е) и снижение температуры в реакторе гидроконверсии (опыты F–H) способствуют снижению выхода кокса и конверсии фракции 500°C+.

Содержание нерастворимой в толуоле твердой дисперсной фазы (НРТ) гидрогенизата, полученного в опытах А и В, составило 0.8 и 0.4 мас. %, соответственно. Видно, что содержание НРТ в гидрогенизате меняется симбатно выходу кокса в экспериментах (табл. 1). Это может быть связано с тем, что сформировавшиеся в реакционной сре-

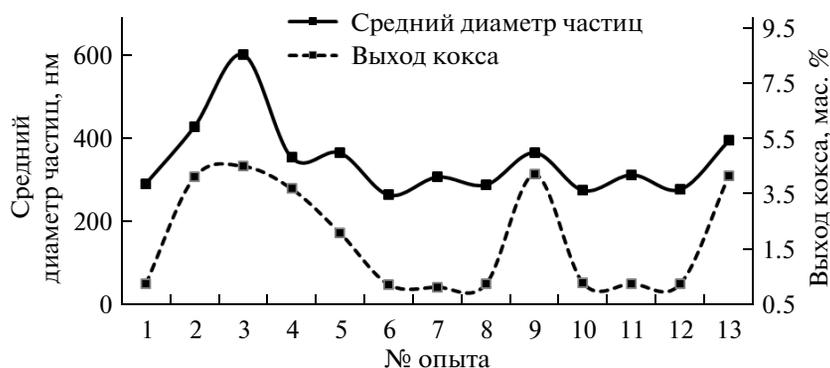


Рис. 1. Изменение среднего диаметра дисперсных частиц в гидрогенизате от выхода кокса в процессе гидроконверсии по случайной выборке экспериментов.

де частицы кокса частично выносятся из реактора с гидрогенизатом в виде суспензии. Это наглядно иллюстрирует рис. 1, на котором показано изменение среднего размера частиц суспензии в гидрогенизате, определенного методом DLS, и выхода кокса по случайной выборке экспериментов.

Изучение состава и свойств НРТ в продукте термического разложения гудрона в атмосфере водорода (опыт А) показало, что образец включает округлые частицы размером более 500 нм, содержащие С, О, S, а также Na, Si, Al, K, Ca, Fe и не имеющие кристаллической структуры. Следует отметить, что Al в образце образует соединение $AlCl_3$ (карточка № 02-0795 в картотеке PCPDF WIN), которое присутствует в виде частиц размером 5–15 нм с характерной для нанокристаллов кольцевой дифракционной картиной (рис. 2). Вероятнее всего, появление данного соединения и следов кремния связано с реагентами, используемыми при добыче, обезвоживании изучаемой тяжелой нефти и подготовке реакционной системы пилотной установки.

Таким образом микроэлементы, содержащиеся в сырье, в форме наноразмерных и высокодисперсных частиц преобразованных соединений переходят в высокомолекулярные продукты и в продукты уплотнения, оседающие на стенки аппаратуры. Возможность присутствия примесей микроэлементов сырья в исследуемых образцах НРТ учитывалась в дальнейшем при изучении образцов с катализатором гидроконверсии.

В случае НРТ гидрогенизата, полученного в опыте В с жесткими условиями реакции и относительно высоким выходом кокса, установлено что образец включает округлые частицы размером от 500 нм и выше, содержащие С, О, S, а также Na, Cl, также не имеющие кристаллической структуры. Частицы имеют гладкую поверхность, соединения металлов сырья рассредоточены по поверхности и в объеме неоднородно. Обнаружены локальные примеси, концентрирующие значительное

количество соединений, обогащенных серой. Однако, энергодисперсионные спектры, полученные от разных частей образца, свидетельствовали об отсутствии в их составе молибдена, что, вероятно, обусловлено преимущественным его накоплением в коксе.

Дальнейшие исследования были сосредоточены на образце кокса, собранного со стенок реактора после опыта В. Для данного образца кокса обнаружены сопоставимые с описанными выше характеристики частиц. КНРТ включает крупные частицы размером более 500 нм (рис. 3 а), по данным энергодисперсионного анализа содержащие С, О, S, а также Mo, в отличие от данных для НРТ гидрогенизата опыта В. Выход кокса, высаждающе-

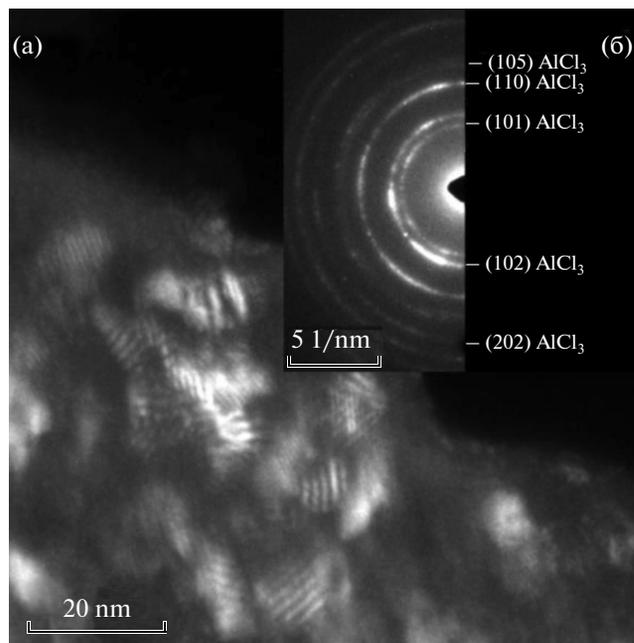


Рис. 2. ТЕМ-изображение (а) и дифракционная картина (б) от наночастиц хлорида алюминия в образце НРТ гидрогенизата (опыт А).

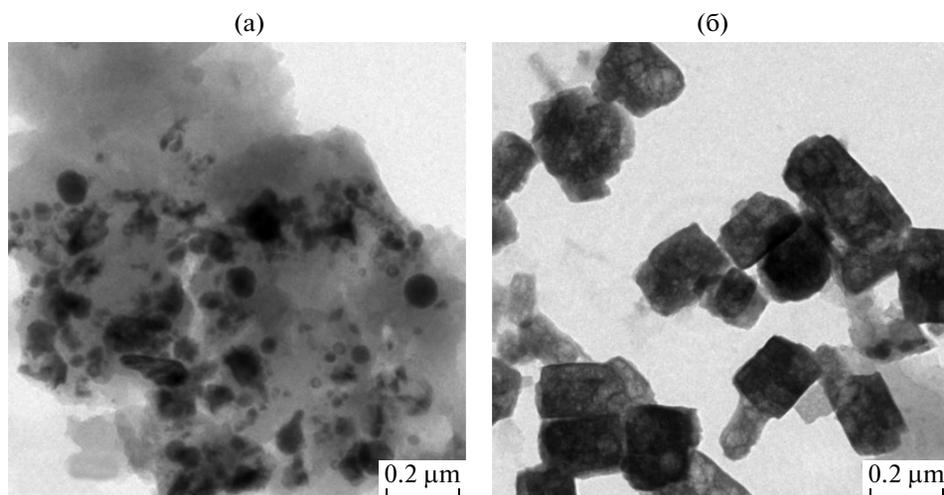


Рис. 3. ТЕМ-изображения частиц кокса: а – опыт В, б – опыт С.

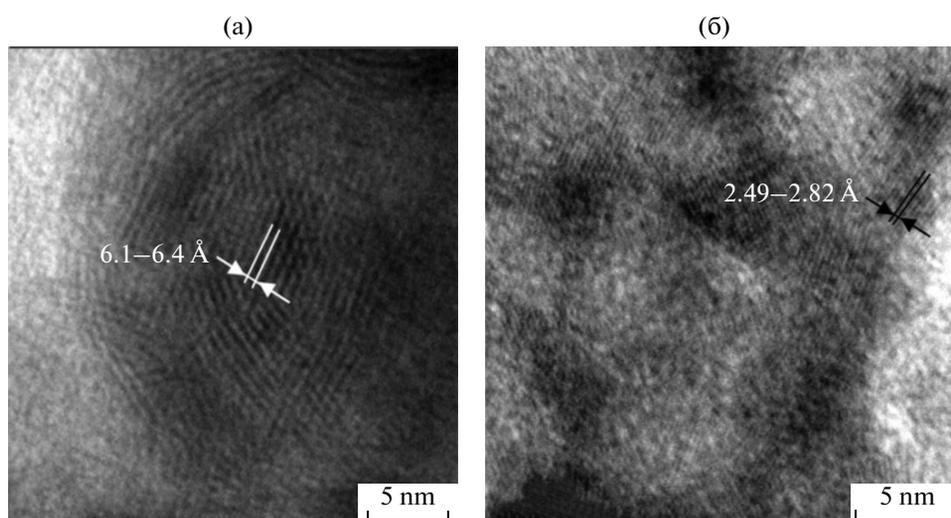


Рис. 4. ТЕМ-изображения наночастиц в коксе (опыт В)

гося на стенках реактора гидроконверсии, в рассматриваемом опыте находился на сравнительно высоком уровне – 1.1 мас. % (табл. 2), а содержание молибдена в коксе составило 1.47 мас. %, что соответствует примерно 33% от введенного в сырье молибдена. Вокруг частиц первого типа сконцентрированы более мелкие частицы размером 20–150 нм, округлой формы, содержащие Mo и S, со слоистой структурой и периодичностью, измеренной по ВРЭМ-изображениям и Фурье-дифрактограммам, 6.1–6.4 Å, 2.64 Å (рис. 4). Фазовый анализ показал, что эти межплоскостные расстояния могут соответствовать двум фазам – MoS₂ и Mo₃S₄ (межплоскостное расстояние для плоскостей (002) MoS₂ составляет 6.15 Å, для плоскостей (101) 2.67 Å, карточка № 37-1492, для фазы Mo₃S₄ межплоскостное расстояние для плоскостей (101) – 6.4 Å, а для (122)

– 2.64 Å, соответственно, карточка № 27-0319). Обнаруженные в образце разориентированные частицы размером 3–8 нм с межплоскостными расстояниями 2.49–2.82 Å (рис. 4 б), также могут соответствовать сульфидам металлов сырья (V, Ni).

Образец кокса после опыта В включает также полупрозрачные частицы необычной прямоугольной формы размером до 300 нм, содержащие Na, Zn, C, O (рис. 3 б).

Сравнительное исследование порошков кокса, полученных в опытах с разным сырьем (В и С), показало, что параметры частиц катализатора, обнаруживаемого в составе КНРТ, различны. Наиболее мелкие округлые Mo- и S-содержащие частицы, располагающиеся на крупных частицах КНРТ, были отмечены в образце, полученном после опыта С. При этом процесс протекал с более низким коксо-

образованием и более низкой конверсией фракции 500°C+. Размер частиц, содержащих Mo и S, в данном образце, как правило, не превышал 100 нм.

Наиболее мелкие частицы катализатора обнаружены в порошках КНРТ после гидроконверсии смесей природного битума с легким газойлем при содержании битума 10 мас. % (опыт D) и 50 мас. % (опыт E) (табл. 2). Образцы КНРТ включают крупные частицы размером 200–500 нм, содержащие C, O, Mo и S, а также локально – Na, Mg, P, Fe, V, Ca, Cl, Si, Al, Ca, Fe, Co. Вокруг крупных частиц в образце после опыта D сконцентрированы более мелкие частицы размером 20–50 нм, округлой формы, содержащие Mo, S, что согласуется с ранее опубликованными данными [9].

В порошке КНРТ после опыта E преобладают совсем мелкие частицы (рис. 5). Частицы сферической формы практически отсутствуют, форма частиц разнообразна, однако наиболее выражены вытянутые частицы с муаровым контрастом, характерным для дисульфида молибдена в форме монослоев и пачек [10–11].

Следует отметить, что частицы катализатора, обнаруженные в рассматриваемом образце, наименее агрегированы. Толщина отдельных пластин MoS_2 в образце составляет 0.6–0.8 нм, а средняя длина пластины, рассчитанная по ТЕМ-изображению на рис. 5, составила 9.8 нм. Показатель степени дисперсности боковых центров кристаллита MoS_2 , активных в реакциях гидрогенолиза C–S связей и гидрирования, рассчитанная по методике [12] для гексагональной монопластины, составил 12.6 мас. %. Этот показатель сопоставим с данными авторов [13], согласно которым степень дисперсности MoS_2 , синтезированного *in situ* из парамолибдата аммония и имеющего пачечную структуру с числом слоев 1.8–3.3 и протяженностью 9.3 ± 9.0 нм, составляет 10.71%. Для сравнения по данным [13] показатель дисперсности MoS_2 , синтезированного *in situ* из нафтената молибдена составил 9.72%, а для товарного микрокристаллического MoS_2 – 0.23%. Таким образом, MoS_2 , синтезированный в условиях исследований, имеет наибольшее число доступных активных центров боковых граней кристалла. Благодаря действию большого числа доступных активных центров катализатора подавляется значительная доля реак-

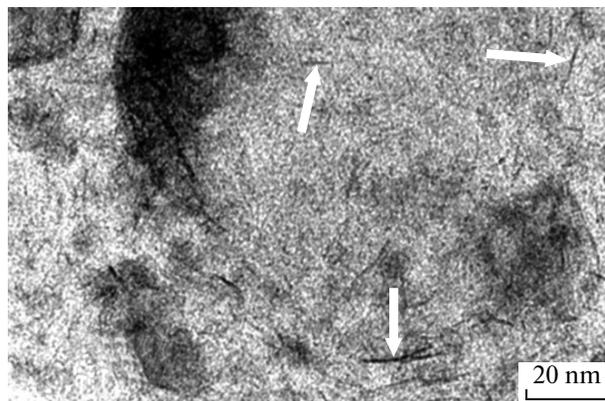


Рис. 5. ПЭМ-изображение частиц в образце кокса (опыт E).

ции уплотнения, полимеризации и поликонденсации, приводящих к формированию дисперсной фазы кокса при гидроконверсии.

Увеличение дисперсности катализатора в образце КНРТ опыта E можно объяснить установлением в реакционной среде условий, способствующих сохранению размеров и формы нанофрагментов. Формирование зародышей кокса и продуктов их роста, обладающих высокой адсорбционной эффективностью по отношению к металлсодержащим частицам, повышает склонность высокоактивных наночастиц катализатора к агрегированию. При этом монослоевые частицы MoS_2 могут укрупняться до пачек и сфер, что отмечено в наших ранее опубликованных работах [4, 8, 9]. Деструкция высокомолекулярных компонентов сырья, выполняющих роль стабилизаторов наноразмерных частиц катализатора, также приводит к снижению стабильности дисперсной системы и способствует агрегации частиц катализатора. Частицы MoS_2 наибольшей дисперсности формируются в условиях, способствующих сохранению дисперсного наноразмерного состояния частиц, т.е. при минимальном коксообразовании и высоком содержании стабилизирующих компонентов в реакционной среде.

Влияние температуры гидроконверсии на коксообразование и свойства частиц НРТ изучалось в опытах F–H (табл. 3). Из данных табл. 3 видно, что содержание НРТ возрастало с ростом коксо-

Таблица 3. Свойства НРТ фракции 500°C+ (содержание НРТ рассчитано на сырье)

Опыт	Содержание НРТ, мас. %	Содержание Mo в НРТ, мас. %	Теоретическое содержание Mo в НРТ, мас. %	Содержание Mo в НРТ, в % от теоретического
F	0.16	25.6	30.5	83.9
G	0.47	4.2	10.6	39.6
H	0.77	4.3	13.0	33.1

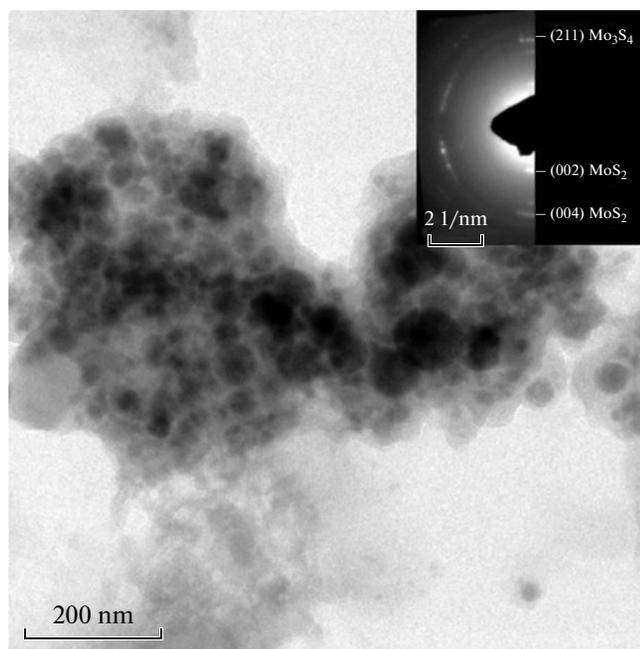
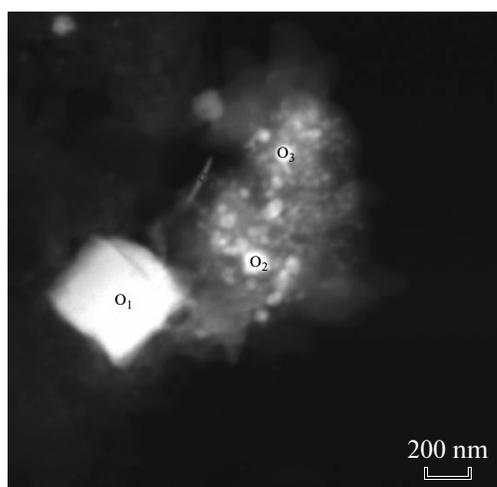


Рис. 6. ПЭМ-изображение частиц в образце НРТ после опыта F и соответствующая дифракционная картина.

образования. Наибольшее содержание молибдена характерно для образца после опыта F, при этом 84% от введенного в сырье молибдена переходило в НРТ. В опытах с более высоким коксообразованием – G и H – в НРТ фракции 500°C+ переходит не более 40% от введенного молибдена, а остальное количество, вероятнее всего, концентрируется в отложениях на стенках реакционной аппаратуры. Это подтверждается и тем, что в НРТ из всего гидрогенизата после опыта H, переходит только 38.6% от введенного в сырье молибдена.

Результаты исследования методами HRTEM, EDX образца НРТ опыта F, соответствовавшего условиям практического отсутствия коксообразования, представлены на рис. 6, 7. Размер частиц составил 10–100 нм (рис. 6). Частицы катализатора в образце имеют округлую форму с муаровым контрастом. Монослоевая и пачечная структура частиц катализатора практически не прослеживается. Это указывает на возможность агрегирования монослоевых частиц катализатора в процессе фракционирования гидрогенизата и выделения фракции 500°C+. Кольцевые электронограммы, полученные от округлых частиц образца, соответствуют фазам MoS₂ или Mo₃S₄ (рис. 6), что согласуется с данными для продуктов уплотнения, полученных в опыте В. Энергодисперсионный анализ в локальных точках и площадях по образцу показал, что Mo и S распределены неравномерно (рис. 7).

Элементный анализ показал, что даже на участках образца, на которых углерод отсутствует, соотношение серы и молибдена ниже стехиометрического для MoS₂. Содержание молибдена в частицах на разных участках образца колеблется в интервале 4.9–61.1 мас. %. Соотношение S/Mo (атомн.) в разных точках может составлять от 1.5 до 5.4, при этом соотношение O/Mo (атомн.) меняется в интервале от 0.7 до 5.9. Расчеты по данным элементного анализа для точки с наибольшим содержанием молибдена (61.1 мас. %) (рис. 7), показали, что предположительный фазовый состав катализатора следующий: ~72% Mo в форме MoS₂, а остальная часть Mo связана с кислородом в соотношении O/Mo = 2.6 (атомн.). Такой состав имеет локальный характер и может говорить о наличии в НРТ примесей частиц оксида молибдена, не подвергшегося полному сульфидированию в условиях исследования.



Точка 1		Точка 3		Точка 2	
Элемент	мас. %	Элемент	мас. %	Элемент	мас. %
C	31.881	O	7.246	O	39.010
O	24.920	Na	0.567	Mg	1.321
Na	1.138	S	29.920	Al	6.963
Al	11.884	V	0.545	Si	12.719
Si	17.834	Fe	0.639	S	2.521
Ca	9.913	Mo	61.080	K	2.156
Fe	2.426			Ti	4.801
				Fe	30.505

Рис. 7. Результаты энергодисперсионного анализа частиц в образце НРТ после опыта F.

Таким образом, в результате исследования установлены структура и свойства частиц катализатора, выводимых из реакционной системы с тяжелыми продуктами гидроконверсии. Для частиц MoS_2 , синтезированных *in situ* в реакторе гидроконверсии, наблюдается слоистая структура. Отдельные пластины имеют толщину 0.6–0.7 нм и среднюю длину 9.8 нм. Слоистая структура обеспечивает высокую степень дисперсности активных центров катализатора (до 13% по активным центрам боковых граней пластины).

Проведенные исследования указывают также на то, что размеры и структура частиц молибденосодержащего катализатора, сформировавшихся *in situ*, зависят от интенсивности реакций коксообразования и превращения высокомолекулярных компонентов сырья при гидроконверсии. В условиях сравнительно высокого коксообразования в реакторе гидроконверсии (0.6 мас. %) катализатор, переходящий в кокс, имеет структуру округлых частиц размером 20–50 нм со слоистой структурой. Вероятнее всего, в условиях, нарушающих равновесное состояние дисперсии катализатора в реакционной среде, происходит агрегация монослоевых частиц в пачки, сферы и адсорбция их на поверхность коксовых частиц. Высокая дисперсность частиц MoS_2 наблюдается в условиях, способствующих сохранению дисперсного наноразмерного состояния частиц, т.е. при минимальном коксообразовании и высоком содержании высокомолекулярных стабилизирующих компонентов.

Изучение распределения катализатора в разных фракциях продуктов гидроконверсии показало, что молибден практически количественно концентрируется в коксе и в фракции $500^\circ\text{C}+$ гидрогенизата. В условиях, когда выход продуктов уплотнения минимален, более 84% вводимого в сырье молибдена концентрируется во фракции $500^\circ\text{C}+$ гидрогенизата в форме активного в гидроконверсии наноразмерного MoS_2 , что важно для рециклинга и регенерации катализатора.

Исследования методами ТЕМ, EDX, HAADF-STEM проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках Соглашения с Минобрнауки, уникальный идентификатор: RFMEFI60714X0052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khadjiev S.N., Suvorov Yu.P., Kadiev Kh.M., Krichko A.A.* // Proceedings of the 15th World Petroleum Congress, Beijing, 1997, 12–16 October, Topic 9, Poster 14.
2. *Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 204. № 2. P. 203.
3. *Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E.* // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 176.
4. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327 [Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
5. *Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 [Petrol. Chem. 2011. V. 51. P. 1].
6. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М.* // Ru патент 2412230. Февраль. 2011.
7. *Suvorov Yu.P., Khadzhiiev S.N., Yarov N.G.* // Chemistry and technology of fuels and oils. 1999. V. 35. № 5. P. 282.
8. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* // Катализ в промышленности. № 5. 2014. С. 74 [Catalysis in industry. 2014. V. 6. № 4. P. 312].
9. *Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 337 [Petrol. Chem. 2013. V. 53. № 5. P. 298].
10. *Reyes-Gasga J., Tehuacanero S., Jose Yacamán M.* // Microscopy research and technique. 1998. V. 40. P. 2.
11. *Chang L., Yang H., Li J., Fu W., Du Y., Du K., Yu Q., Xu J., Li M.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 3827.
12. *Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P.* // Applied Catalysis. 1984. V. 13. P. 127.
13. *Ching Th.T.* Studies of exfoliated molybdenum disulfide catalyst in hydrocracking and hydroprocessing reactions. Thesis Ph. D. University of British Columbia. Department of Chemical and Biological Engineering. 2006. 271 p.