НЕФТЕХИМИЯ, 2019, том 59, № 5, с. 516–523

УДК 544.478:66.092.094.25

ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОКРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2019 г. А. Л. Максимов[1], Л. А. Зекель[1,] *, М. Х. Кадиева[1], А. М. Гюльмалиев[1], А. У. Дандаев[1], А. Е. Батов[1], М. Я. Висалиев[1], Х. М. Кадиев[1]

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия*

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

Поступила в редакцию 05.04.2019 г.
После доработки 27.04.2019 г.
Принята к публикации 13.05.2019 г.

Из обратных эмульсий водных растворов солей молибдена, никеля, железа и вольфрама в присутствии сульфидирующего агента и водорода в вакуумном остатке дистилляции нефти синтезированы концентрированные суспензии наноразмерных частиц – сульфидов молибдена, никеля, железа и вольфрама, которые испытаны в реакциях гидрокрекинга смеси твердого парафина и тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК). Гидроконверсию проводили в автоклаве при 445°С, давлении водорода 7 МПа. Результаты исследования показали, что каталитическая активность синтезированных катализаторов в реакциях крекинга возрастает в ряду: MoS_2, (MoS_2 + Ni_7S_6), Ni_7S_6, $Fe_{1-x}S$, $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$.

Ключевые слова: газойль каталитического крекинга, нефтяной парафин, дисперсный катализатор, гидрокрекинг

DOI: 10.1134/S0028242119050101

При переработке тяжелого нефтяного сырья (остатков дистилляции нефти, тяжелых нефтей, природных битумов) все более востребованы процессы полной конверсии сырья в дистилляты без образования остаточного топлива, асфальтосмолистых остатков и кокса. В настоящее время ни одна из промышленных технологий не обеспечивает полную конверсию без образования нежелательных низколиквидных продуктов, таких как мазут и кокс. Присутствие в тяжелом нефтяном сырье (ТНС) термически неустойчивых реакционноспособных компонентов – асфальтенов и смол при термокаталитической переработке приводит к образованию продуктов уплотнения – кокса на поверхности традиционных катализаторов на носителе и их быстрой дезактивации, что обусловливает жесткие ограничения к свойствам исходного сырья. Применение высокодисперсных катализаторов с наноразмерными и субмикронными частицами позволяет достичь значительного прогресса в гидрогенизационной переработке ТНС с высоким содержанием металлов, асфальто-смолистых веществ с получением легких и средних дистиллятов [1–3]. Как наиболее активный катализатор в большинстве исследований для гидроконверсии ТНС использовали суспензии наноразмерных частиц MoS_2, формируемые из вводимых в сырье масло- или водорастворимых прекурсоров в процессе гидроконверсии (*in situ*) [4, 5].

Синтезированный молибденовый катализатор проявляет высокую активность в реакциях гидрирования радикальных фрагментов термической деструкции молекул смол, асфальтенов и, тем самым, предотвращает реакции полимеризации и формирования продуктов уплотнения [6, 7]. Отмечается, что образование дистиллятных продуктов происходит преимущественно в результате термической деструкции молекул сырья, а используемый катализатор участвует в реакции насыщения радикальных фрагментов, образующихся при разрыве связей С–С [8, 9]. В другом исследовании сделан вывод, что MoS_2 также активно участвует в разрыве связей С–С [10].

В ряде работ изучали каталитические свойства дисперсных катализаторов на основе соединений никеля, кобальта, железа ванадия, рутения [3, 9, 11–16]. В экспериментах также использовали ТНС (остатки дистилляции нефти, тяжелые нефти) с низким атомным отношением Н/С (1.4–1.5). В большинстве исследований эффективность катализатора в реакциях гидрирования оценивали по количеству поглощенного водорода.

Основная цель применения суспензий высокодисперсных катализаторов при гидрогенизационной переработке ТНС – получение максималь-

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья гидроконверсии

Свойство	Парафин	ТГКК
Плотность, кг/м^3 при 20°C	789	1065
Коксовое число по Конрадсону, мас. %	–	2.3
Начало кипения, °C	359	175
Выкипает (мас. %) при температуре, °C:		
5	376	230
10	391	252
20	407	294
30	423	334
50	439	406
90	477	488
Элементный состав, %		
C	86.4	86.16
H	13.6	10.1
S	–	3.29
N	–	0.45
H/C, атомное	1.89	1.41
Групповой состав, мас. %		
Парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУВ)	98	14.1
Ароматические углеводороды (АУВ), в том числе:	2	76.4
легкая ароматика	–	10.3
средняя ароматика	–	65.0
тяжелая ароматика	–	1.1
Смолы (СМ)	–	7.3
Асфальтены (АСФ)	–	2.2
ПНУВ/(СМ + АСФ)	–	1.48
(ПНУВ + АУВ)/(СМ + АСФ)	–	9.53

ного количества дистиллятных фракций при минимальном коксообразовании. Практически не исследована активность дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга нефтяного сырья с характерным для парафинов с высоким отношением H/C. Поэтому целью данной работы стало изучение активности некоторых дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки крекирующих свойств синтезированных катализаторов целесообразно использовать сырье с высоким содержанием насыщенных углеводородов (УВ) (алканов и циклоалканов). Поскольку гидроконверсия в присутствии дисперсных катализаторов проводится в жидкой фазе, сырье должно иметь высокую температуру кипения. Исходя из рассмотренных условий в качестве сырья использовали очищенный твердый нефтяной парафин марки П2 (табл. 1).

Для синтеза суспензий наноразмерных катализаторов использовали эмульсионный метод, при котором водные растворы солей металлов эмульгируют в сырье с получением микроэмульсий. Последующие процессы формирования суспензии наноразмерных частиц катализатора – обезвоживание эмульсии, формирование твердой фазы и сульфидирование – протекают при нагревании эмульсии и рассмотрены в работе [17]. Обязательным условием для использования этого метода является присутствие в сырье компонентов, стабилизирующих эмульсии водных растворов прекурсоров. В ТНС эту роль выполняют асфальтены [18]. В нефтяных парафинах такие компоненты отсутствуют. Поэтому суспензии частиц катализаторов синтезировали предварительно (*ex situ*) в ТНС, содержащем асфальтены. В качестве углеводородной среды для синтеза катализаторов использовали вакуумный остаток дистилляции нефти, характеризующийся плотностью 1011 кг/м^3, содержанием смол и асфальтенов 40 мас. %, серы 3.3 мас. %. Синтез проводили на установке, включающей обогреваемый автоклав с перемешивающим устройством и кавитационный диспергатор. К нагретому в автоклаве до 150°C гудрону добавляли сульфидирующий агент – элементную серу в количестве 5 мас. %. После полного растворения серы смесь в автоклаве охлаждали до 80°C. В гудроне, содержащем сульфидирующий агент, эмульгировали водные растворы прекурсоров катализаторов – парамолибдата аммония, вольфрамата аммония, нитрата железа и сульфата никеля с концентрациями солей (%): 23, 9, 43 и 31, соответственно. Соли эмульгировали с использованием кавитационного диспергатора при 80°C, числе оборотов ротора – 10000 мин$^{-1}$, длительности – 40 мин. Концентрация водной фазы в эмульсиях составляла 28 мас. %. Дисперсный состав эмульсии определяли микроскопическим методом. Максимумы на кривых распределения капель эмульсии по диаметрам лежали в интервале 1.5–1.9 мкм. Приготовленные эмульсии подвергали ступенчатой термической обработке при постоянном токе водорода, давлении 7 МПа с выдержкой при температуре 360°C 3 ч. В результате термической обработки получали концентрированные суспензии наноразмерных частиц катализаторов, содержащие 1.1–5.4% активных металлов.

Из суспензий экстракцией толуолом выделяли нерастворимую твердую фазу, которую исследовали методами лазерной корреляционной спек-

Таблица 2. Состав и свойства синтезированных суспензий катализаторов

Активный металл катализатора	Mo	Ni	Fe	W	Mo + Ni*
Характеристики суспензии					
Содержание катализатора, в пересчете на металлы, %	5.4	2.7	2.2	2.2	1.1
Характеристики твердой фазы					
Средний диаметр частиц, нм	364	274	273	349	302
S/Me (атомное)	3.2	1.3	2.7	0.1	–
C/Me (атомное)	11.6	2.5	1.5	2.4	–
Фазовый состав катализаторов					
Неорганическая фаза	MoS_2	Ni_7S_6	$Fe_{(1-x)}S$	$(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$	MoS_2

*Атомное отношение Mo : Ni = 1.

троскопии (ЛКС, DLS), рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА, RSFA) , рентгено-дифракционнного анализа (РДА, XRD). Характеристики катализаторов приведены в табл. 2. Как видно из данных таблицы, средние диаметры частиц катализаторов находятся в пределах 273–364 нм. Катализаторы, синтезированные из соединений молибдена, никеля и железа присутствуют преимущественно в форме сульфидов MoS_2, Ni_7S_6 и $Fe_{(1-x)}S$. Вольфрамат аммония в условиях синтеза частично разлагался с потерей части аммиака и образованием $(NH_4)_{0.25}WO_3$. Для получения сульфида вольфрама из оксидный формы необходима температура выше 600°C [19]. В катализаторе, синтезированном из смеси солей молибдена и никеля, обнаружены фазы индивидуальных сульфидов MoS_2 и Ni_7S_6. Фаз, содержащих оба элемента, не обнаружено.

Во всех катализаторах присутствует органическое вещество, которое по данным рентгено-фазового анализа (РФА) идентифицировано как твердый парафин. Присутствие парафина в катализаторах может быть связано его низкой растворимостью в толуоле и соосаждением при выделении твердой фазы из гудрона.

В суспензиях катализаторов в гудроне присутствуют асфальтены. При добавлении таких суспензий в расплавленный парафин из-за низких значений параметра растворимости парафина (16–16.5 $МПа^{0.5}$) будет происходить коагуляция и осаждение асфальтенов. Поэтому для стабилизации суспензий катализатора в парафин был добавлен ТГКК, содержащий около 80% ароматических УВ (значение параметра растворимости – 19.3 $МПа^{0.5}$). Соотношение парафина и ТГКК составляло 1 : 1 (по массе). Состав ТГКК приведен в табл. 1. Во всех экспериментах добавку катализатора вводили в разогретую до 80°C смесь ТГКК и парафина из расчета 0.1% металла на сырьевую смесь.

Опыты гидроконверсии проводили в автоклавной установке [20] при постоянном давлении с непрерывной подачей водорода. Сырьевую смесь в количестве 300 г помещали в автоклав, герметизировали, продували азотом, затем открывали ток водорода с постоянной скоростью 18–20 нл/ч и давлении 7 МПа. В предварительной серии экспериментов были установлены оптимальные значения температуры (445°C) и длительности выдержки автоклава на режиме при заданных условиях 2 ч.

В процессе эксперимента выходящие из реактора водород и продукты реакции охлаждали и разделяли в сепараторе на газовую и жидкую фазы. Газовая фаза, состоящая из газообразных продуктов реакции, водяных паров и водорода, поступала в газовый счетчик и после щелочного абсорбера подвергалась хроматографическому анализу. По окончании эксперимента рассчитывали выход газа, определяли массу жидких продуктов в сепараторе и остатка в автоклаве. Затем продукты, уловленные в сепараторе и оставшиеся в автоклаве, объединяли и определяли массу, состав и свойства гидрогенизата. В гидрогенизате определяли плотность, содержание серы и нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ). Из гидрогенизата выделяли соединения, нерастворимые в толуоле, и исследовали их состав методами ЛКС (DLS), РСФА (RSFA) и РДА (XRD). Гидрогенизат подвергали атмосферно-вакуумной разгонке и определяли выход отдельных фракций. Групповой состав гидрогенизата и его фракций определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms) и жидкостном хроматографе “Градиент-М”.

Конверсию сырья (Q) рассчитывали по уравнению:

$$Q = 100\left(M_{350(1)} - M_{350(2)}\right)/M_{350(1)}, \%,$$

Таблица 3. Выход продуктов при гидроконверсии смеси парафина и ТГКК (массовое отношение 1 : 1) в присутствии суспензий наноразмерных катализаторов. Условия опытов: 445°C, 7 МПа, расход водорода 18–20 нл/ч, длительность опыта при рабочих условиях – 2 ч, количество катализатора – 0.1 мас. % на сырье (в пересчете на активные металлы). Н.К. - начало кипения

Выход продуктов, мас. %	Сырье	Катализатор					
		без катализатора	MoS_2	Ni_7S_6	$Fe_{1-x}S$	$(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$	$MoS_2 + Ni_7S_6$
Газ	–	6.2	2.9	5.62	7.6	6.59	4.15
Состав газа, мас. %							
C_1	–	66.7	80.9	72.2	69.2	74.3	75.8
$\sum C_2$	–	16.3	15.3	14.1	16	20.9	14.6
$\sum C_3$	–	10.6	2.98	7.86	8.71	0.91	7.24
$\sum C_4$	–	5.94	0.82	5.42	5.77	3.33	2.09
$\sum C_5$	–	0.46	0	0.42	0.32	0.56	0.27
Гидрогенизат, в т. ч.:	100.0	93.03	96.88	94.12	90.8	92.81	95.53
фр. Н.К.–180°C	0.6	7.63	6.69	5.3	8.68	12.2	6.3
фр. 180–350°C	17.6	27.9	32.4	34.3	31.6	40.7	34.2
фр. 350–500°C	76.0	47.1	51.5	47.4	41.7	31.1	48.9
Остаток выше 500°C	5.8	10.4	6.29	7.12	8.82	8.81	6.13
НРТ	–	0.77	0.22	0.26	1.6	1.2	0.32
Конверсия фр. 350°C+	–	34.6	31.6	37.3	43.9	54.7	35.7
Селективность по дистиллятной фракции Н.К.–350°C	–	52.5	76.2	62.6	51.1	69.0	70.1

где $M_{350(1)}$ и $M_{350(2)}$ – масса фракции 350°C+ в сырье и продуктах гидрокрекинга, соответственно.

Селективность процесса гидрокрекинга (F) рассчитывали по уравнению:

$$F = 100\left(M_{\text{дист}(2)} - M_{\text{дист}(1)}\right)/\left(M_{350(1)} - M_{350(2)}\right), \%$$

где $M_{\text{дист}(2)}$ и $M_{\text{дист}(1)}$ – масса дистиллятной фракции "Н.К.–350°C" в продуктах гидрокрекинга и сырье соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики синтезированных катализаторов приведены в табл. 2. Как видно из данных таблицы, средние диаметры частиц катализаторов находятся в пределах 273–364 нм. Катализаторы, синтезированные из соединений молибдена, никеля и железа, присутствуют преимущественно в форме сульфидов MoS_2, Ni_7S_6 и $Fe_{(1-x)}S$. Вольфрамат аммония в условиях синтеза частично разлагается с потерей части аммиака и образованием $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$. Для получения сульфида вольфрама из оксидный формы необходима температура выше 600°C [19]. В катализаторе, синтезированном из смеси солей молибдена и никеля обнаружены фазы индивидуальных сульфидов MoS_2 и Ni_7S_6. Фаз, содержащих оба элемента, не обнаружено.

Выделенные из гидрогенизатов нерастворимые в толуоле продукты состоят по данным РФА из фазы катализатора и графитизированных продуктов уплотнения (кокса). Содержание продуктов уплотнения возрастает в ряду: Mo, Ni, Fe, W. Эта закономерность соответствует установленной нами активности катализаторов в реакциях крекинга (табл. 3–5). Вольфрамовый катализатор в условиях эксперимента не сульфидируется и не восстанавливается, а превращается в WO_3.

Гидрокрекинг – один из основных процессов переработки высококипящих нефтяных фракций (вакуумного газойля, газойля каталитического крекинга и т.п.) с получением легких и средних дистиллятов. Процесс проводят в присутствии бифункциональных катализаторов, содержащих как гидрирующий компонент (обычно MoS_2, промотированный кобальтом или никелем), так и крекирующий компонент с высокой концентрацией активных кислотных центров на носителе (оксиды алюминия, кремния, титана, алюмосиликаты, цеолиты). Оценку эффективности катализаторов проводят, исходя из глубины превращения фракции вакуумного дистиллята "350°C–К.К.

Таблица 4. Состав и свойства гидрогенизата, полученного при гидроконверсии смеси парафина и ТГКК в присутствии суспензий наноразмерных катализаторов

Свойства продуктов	Сырье	Катализатор					
		без катализатора	MoS_2	Ni_7S_6	$Fe_{1-x}S$	$(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$	$MoS_2 + Ni_7S_6$
Средний диаметр частиц катализатора (DLS), нм	–	–	564	667	751	632	681
Плотность гидрогенизата (20°C), кг/м^3	890	895	883	887	894	898	880
Сера, мас. %	1.75	1.72	1.44	1.40	1.7	1.69	1.35
Групповой состав, мас. %:							
ПНУВ	56.1	46.1	78.2	74.1	62.3	64.9	74.7
АУВ	39.7	48.3	19.5	22.8	34.5	30.9	22.7
СМ	2.9	3.19	1.28	1.56	1.89	2.3	1.43
АСФ	1.3	2.41	1.02	1.54	1.31	1.9	1.17
ПНУВ/АУВ	1.41	0.95	4.01	3.25	1.80	2.10	3.29
ПНУВ/(СМ + АСФ)	13.3	8.23	34	23.9	19.5	15.4	28.7
(ПНУВ + АУВ)/(СМ + АСФ)	22.8	16.9	42.5	31.3	30.2	22.8	37.5

(конец кипения)" в бензиновую и дизельную фракции и степени удаления гетероатомов.

Для сравнения эффективности суспензии наноразмерных частиц разных катализаторов без носителя проведена серия экспериментов.

В процессе гидрокрекинга происходит восстановление неорганических компонентов исходных катализаторов, в результате чего доли основных фаз (гексагонального дисульфида молибдена, Ni_7S_6 и пирротина) возрастают. Вольфрамовый катализатор в условиях эксперимента не сульфидируется и не восстанавливается, теряет часть аммиака и переходит в WO_3. В отсутствие катализаторов превращение сырья сопровождается образованием газообразных продуктов, легких дистиллятных фракции "Н.К.–180°C", "180–350°C" и нерастворимых в толуоле продуктов (табл. 3). Увеличение выхода легких фракций гидрогенизата происходит в результате крекинга фракции "350–500°C". По сравнению с исходным сырьем в гидрогенизате опыта без катализатора растут содержания ароматических УВ, смол и асфальтенов, в то время как снижается содержание парафино-нафтеновых УВ (табл. 4). Аналогичная закономерность установлена и для отдельных фракций гидрогенизата (табл. 5). Результаты, приведенные в табл. 3–5 позволяют сделать вывод, что в отсутствие катализаторов сырье превращается по механизму термического крекинга.

По сравнению с опытом без катализатора в присутствии суспензии наноразмерных частиц MoS_2 существенно снижаются выходы газа, смол, асфальтенов и НРТ (табл. 3, 4). Выходы фракций "Н.К.–180°C" и "180–350°C" близки к выходу этих фракций в опыте без катализатора (табл. 3), но отношение парафино-нафтеновых УВ к ароматическим УВ (ПНУВ/АУВ) в гидрогенизате и фракциях гидрогенизата существенно выше, чем в опыте без катализатора (табл. 4, 5). Полученные результаты по изменению углеводородного состава дистиллятных фракций продуктов реакции показывают существенное влияние суспензий наноразмерных частиц катализатора на механизм реакций и конверсии сырья. Первой стадией процесса является термический крекинг компонентов сырьевой смеси. Частицы MoS_2, равномерно распределенные в реакционном объеме и находящиеся на небольшом расстоянии друг от друга, обеспечивают доставку активного водорода к радикальным фрагментам молекул, образовавшимся в результате термической деструкции молекул смол и асфальтенов, тем самым снижая выход газа и НРТ. Одновременно, MoS_2 активно участвует в реакции гидрирования присутствующих в сырье ароматических УВ с образованием нафтеновых УВ, а также образовавшихся при термическом крекинге ненасыщенных ПНУВ. В результате этих процессов в гидрогенизате содержание ПНУВ достигает 78.2% (табл. 4). Высокая активность наноразмерного MoS_2 проявляется и в реакциях гидрообессеривания и гидрирования непредельных УВ. В его присутствии наблюдаются наименьшие содержания непредельных УВ и серы во фракциях гидрогенизата (рис. 1 и 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что наноразмерные суспензии MoS_2 проявляют высокую активность в реакциях гидрирования ароматических УВ, сопровождающуюся снижением количества ароматических и ростом парафино-нафтеновых УВ практически во всех дистил-

Таблица 5. Состав фракций гидрогенизата, полученных при гидроконверсии смеси парафина и ТГКК в присутствии суспензий наноразмерных катализаторов

Свойства продуктов	Катализатор					
	без катализатора	MoS_2	Ni_7S_6	$Fe_{1-x}S$	$(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$	$MoS_2 + Ni_7S_6$
Фракция Н.К.–180°С						
Содержание серы, %	0.23	0.1	0.19	0.31	0.23	0.1
Групповой состав, мас. %:	–	–	–	–	–	–
парафино-нафтеновые УВ	89.3	90.05	90.82	87.2	89.8	87.8
ароматические УВ	10.7	9.95	9.18	12.8	10.2	12.2
Фракция 180–350°С						
Групповой состав, мас. %:						
парафино-нафтеновые УВ	74.7	83.9	77.2	60.1	67.6	82.0
ароматические УВ	25.3	16.1	22.8	39.9	32.4	18.0
ПНУВ/АУВ	2.95	5.21	3.89	1.51	2.07	4.56
Фракция 350–500°С						
Групповой состав, мас. %:						
ПНУВ	29.5	88.9	80.2	54.8	60.7	83.2
АУВ	66.9	10.1	18.6	44.6	37.9	15.3
СМ	3.6	1	1.2	0.6	1.4	1.3
ПНУВ/АУВ	0.44	8.80	4.31	1.23	1,60	5.44

лятных фракциях. Образующиеся при разрыве С–С-связи радикальные фрагменты эффективно гидрируются и стабилизируются в присутствии MoS_2, на что указывает высокая селективность по выходу фракции Н.К.–350°С 76.2% при низкой глубине конверсии 31.6% (табл. 3). Снижение показателя иодных чисел в опытах с катализатором свидетельствует о высокой активности MoS_2, в гидрировании олефинов. Снижение более чем в 3 раза содержания НРТ в гидрогенизате и выхода газа указывает на эффективное прерывание в опытах с MoS_2 реакций, протекающих с образование конечных продуктов термической деструкции кокса и газа.

Наноразмерный сульфид никеля Ni_7S_6 по сравнению с MoS_2 в меньшей степени, проявляет каталитические свойства в реакциях с присоединением водорода. Исходя из оценки конверсии сырья, можно предположить, что этот катализа-

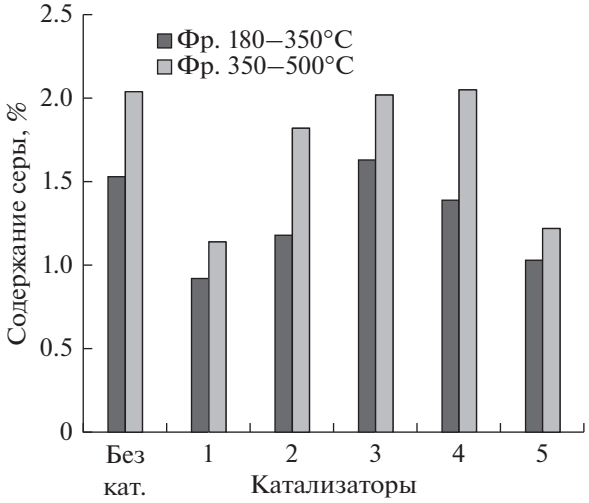

Рис. 1. Содержание серы во фракциях гидрогенизата. Катализаторы: 1 – MoS_2; 2 – Ni_7S_6; 3 – $Fe_{1-x}S$; 4 – $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$; 5 – $MoS_2 + Ni_7S_6$.

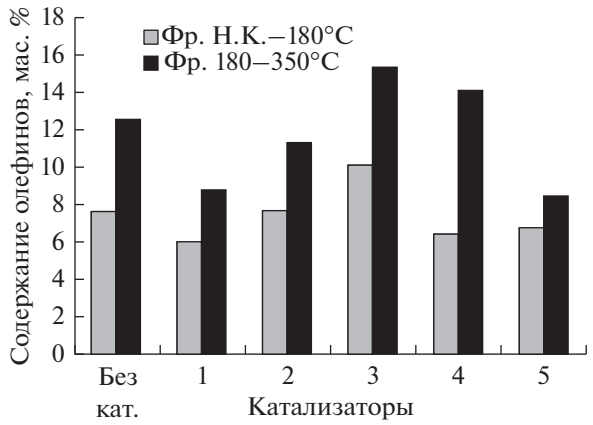

Рис. 2. Содержание олефинов во фракциях гидрогенизата. Катализаторы: 1 – MoS_2; 2 – Ni_7S_6; 3 – $Fe_{1-x}S$; 4 – $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$; 5 – $MoS_2 + Ni_7S_6$.

тор обладает небольшой каталитической активностью в реакциях крекинга сырья (табл. 3).

Близкие к индивидуальному MoS_2 каталитические свойства проявляет смесь MoS_2 и Ni_7S_6. По-видимому, из-за отсутствия совместных сульфидных фаз эффект промотирования молибдена никелем в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования не наблюдается (рис. 1, 2).

Суспензия наноразмерных частиц пирротина – $Fe_{(1-x)}S$ – проявляет в большей степени крекирующие свойства, чем гидрирующие. Сопоставление составов исходного сырья и гидрогенизата, полученного в присутствии $Fe_{(1-x)}S$, свидетельствует о том, что он катализирует реакции крекинга всех компонентов сырья с образованием дистиллятных фракций, газа и кокса. В результате этих процессов конверсия сырья возрастает до 43.9%. Из-за образования значительных количеств газа и кокса процесс характеризуется низким значением селективности – 51.1% (табл. 3). При этом выход кокса более чем в 2 раза превышает выход кокса в опыте без катализатора. Поскольку образование кокса в термических процессах переработки тяжелого нефтяного сырья преимущественно происходит в результате крекинга асфальтенов и смол [21–23], можно полагать, что пирротин катализирует реакции последовательного превращения компонентов сырья по схеме: АУВ → смолы → асфальтены → кокс (НРТ). Эта схема подтверждается результатами экспериментов, которые показывают, что в присутствии пирротина наблюдаются максимальные выход НРТ (табл. 3). Превращения компонентов сырья на каждом этапе сопровождаются образованием легких УВ. Каталитический эффект суспензий наноразмерных частиц $Fe_{(1-x)}S$ в реакциях крекинга подтверждается результатами экспериментов гидроконверсии гудронов при температуре 435°C и давлении водорода 7 МПа [24].

В условиях эксперимента пирротин обладает слабыми гидрирующими свойствами. Выход парафино-нафтеновых УВ выше, а ароматических УВ ниже, чем в эксперименте без катализатора (табл. 4). Следует отметить, что при более высоком давлении водорода (18–30 МПа) пирротин проявляет каталитическую активность в реакциях гидрирования смол и асфальтенов, что позволило использовать такой катализатор в промышленно освоенных процессах гидрогенизации углей [25], а также в разработанных процессах гидропереработки битума и тяжелых нефтей: CANMET, Veba Oel's Combi-Cracking (VCC), PetroCanada's SRC Uniflex [26–28]

Из испытанных дисперсных катализаторов минимальной гидрирующей активностью обладает суспензия $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ (табл. 3). В присутствии этого катализатора превращение сырья характеризуется максимальными значениями выхода легких дистиллятных фракций "Н.К – 180°C" и "180–350°C" и конверсии 54.3%. Селективность суспензии $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ лишь не намного уступает селективности гидрокрекинга в присутствии MoS_2. В отличие от пирротина $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ в меньшей степени катализирует крекинг асфальто-смолистых компонентов (табл. 5). Гидрирующие функции катализатора можно оценить по изменению соотношения ПНУВ/АУВ, которое в гидрогенизате существенно выше, чем в сырье (табл. 4). Однако в реакциях гидрообессеривания и гидрирования $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ практически не активен, как и пирротин (рис. 1 и 2). Следует отметить, что в опыте с $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ наблюдается высокая степень превращения фракции 350–500°C с образование легких и средних дистиллятов. Полученные результаты согласуются с приведенным в литературе данным о высокой каталитической активности оксида вольфрама в реакциях крекинга дистиллятного углеводородного сырья [29, 30].

Проведенные исследования показали, что активность синтезированных *ex situ* дисперсных катализаторов в реакциях крекинга растет в ряду: MoS_2, (MoS_2 + Ni_7S_6), Ni_7S_6, $Fe_{1-x}S$, $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$. При этом MoS_2 проявляет высокую каталитическую активность как в реакциях разрыва С–С-связей, так и в реакциях гидрогенолиза. $Fe_{1-x}S$ и $(NH_4)_{0.25} \cdot WO_3$ в условиях эксперимента в большей степени проявили крекирующие функции и низкую активность в реакциях гидрирования.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хаджиев С.Н.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 4651].
2. *Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.* // Energy & Fuels. 2007. V. 21. № 6. P. 3057.
3. *Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini L., Molinare D., Montanari E., Pollesel P.* // J. Catal. 2013. V. 308. P. 189.
4. *Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W.* // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. V. 43. № 11. P. 1.
5. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
6. *Bellussi G., Rispoli G., Molinari D. Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E.* // Catalysis Science & Technology. 2013. № 3. P. 176.
7. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х.* // Наногетерогенный катализ. 2018. Т. 3. № 1. С. 18 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 7. P. 535].
8. *Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Beltrame P.L., Carnitii P.* // Energy & Fuels. 1994. V. 8. P. 593.

9. *Panaritia N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M.* // Applied Catalysis. 2000. V. 204. P. 203.
10. *Kun H., Shuichang Zh., Jingkui M., Jianping C., Lei Ch.* // Pet. Sci. 2011. V. 8. P.134.
11. *Jeon S.G., Na J.G., Ko Ch.H.* // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 4256.
12. *Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. P. 6306.
13. *Liu D., Cui W., Zhang Sh., Que G.* // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 4165.
14. *Zhang Sh., Deng W., Luo H., Liu D., Que G.* // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 3583.
15. *Shi B., Que G.* // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 2003. V. 48. № 2. P. 722.
16. *Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Кадиева М.Х.* // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 1. С. 1 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 3. P. 498].
17. *Кадиев Х.М.* Автореферат на соискание ученой степени доктора хим. наук. ИНХС РАН. Москва. 2018. 48 с.
18. *Кадиев Х.М., Кадиева М.Х., Зекель Л.А., Эрман Е.С. Хаджиев С.Н.* // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 2. С.153.
19. *Van der Vlies A.J., Kishan G., Niemantsverdriet J.W., Prins R., Weber Th.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3449.
20. *Kadiev Kh.M., Oknina N.V., Maksimov A.L., Kadieva M.Kh., Batov A.E., Dandaev A.U.* // Research J. of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. V. 7. № 5. P. 704.
21. *Сергиенко С. Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
22. *Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A.G.* Heavy Oils and Petroleomics. New York City: Springer, 2007. 370 p.
23. *Ancheyta J., Treiro F., Rana M.S.* Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2009. 419 p.
24. *Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Кадиева М.Х.* // Наногетерогенный катализ. 2018. Т. 3. № 2. С. 67 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 14. P. 1165].
25. *Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song Ch., Spivey J.J.* // Energy Environ. Sci. 2011. № 4. P. 311.
26. *Graeser U, Eschet G, Holighnaus R.* In: Proceedings of the Refining Department. American Pet. Institute, San Diego, CA, USA. 1986. P. 169.
27. *Benham N.K., Pruden B.B.* CANMET Residuum Hydrocracking Advances through Control of Polar Aromatics in NPRA. Annual meeting, San Antonio, USA. March 1996.
28. *Huy N., Pham V.H.* // Chem. Engineering & Technology. 2013. V. 36. № 8. P. 1365.
29. *Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E.* // Topics Catal. 1998. V. 6. P. 87.
30. *Kline C.H., Kollonitsch V.* // II. Ind. Eng. Chem. 1965. V. 57. P. 53.