

УДК 665.654.2;544.478.01;544.478.023.57

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРОМОТИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2018 г. Х. М. Кадиев¹, *, А. М. Гюльмалиев¹, М. Х. Кадиева¹, С. Н. Хаджиев¹, А. Е. Батов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2018 г.

Статья посвящена исследованию каталитических свойств наноразмерных частиц дисульфида молибдена в процессе гидроконверсии при промотировании никелем. Методами химической термодинамики проведено исследование образования Mo- и Ni-содержащих соединений в условиях гидроконверсии. Квантово-химическими расчетами в кластерном приближении подтверждена каталитическая активность наноразмерных частиц $Mo_nNi_mS_p$ в реакциях активации водорода и гидрирования ароматического кольца. Показано, что основную роль в активации водорода, играют Mo-содержащие активные центры катализатора, а в реакциях гидрирования ароматических колец – Ni-содержащие центры. Для подтверждения теоретических предпосылок исследован выход продуктов гидроконверсии мазута на наноразмерных частицах катализатора – дисульфида молибдена, промотированного никелем, и формирующегося *in situ*. Показано, что промотирование никелем способствует повышению гидрирующих функций молибденсодержащего катализатора и снижению коксобразования при гидроконверсии.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, наноразмерные частицы, молибден, никель, промотирование, дисульфид молибдена, кластерное приближение, индекс реакционной способности, гидроконверсия.

DOI: 10.1134/S0028242118040093

Тяжелые нефтяные остатки в основном состоят из макромолекулярных соединений нерегулярного строения, структуры которых включают углеводородные фрагменты, отличающиеся по своим физико-химическим свойствам, такие как парафиновые, нафтеновые и ароматические. Асфальтены, которые состоят из различных комбинаций этих углеводородов, являются наиболее термостойкими и менее реакционноспособными в реакциях деструктивной гидрогенизации. Поэтому, одной из основных реакций гидроконверсии тяжелых углеводородов является активация молекулярного водорода и гидрирования многокольчатых ароматических структур, входящих в состав асфальтенов, склонных к образованию продуктов уплотнения при термической деструкции с последующим коксобразованием. Механизм реакции активации молекулярного водорода на катализаторе MoS_2 рассматривался в работе [1]. Как показывают результаты исследований, проводимых в ИНХС РАН [2], при гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков в присутствии наноразмерного катализатора (MoS_2), формируемого *in situ*, в небольшом количестве образуются продукты полимеризации (кокс). В этой связи представляет интерес поиск путей повышения

функциональности наноразмерных частиц катализатора (MoS_2) с целью уменьшения выхода высокомолекулярных углеводородов в процессе гидроконверсии. В данной работе для снижения выхода тяжелых углеводородов при гидроконверсии в качестве модификатора (промотора) молибденсодержащего катализатора исследовали никельсодержащую добавку.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты электронной структуры кластеров и их комплексов с водородом проводились в пакете программ GAMESS [3] методом функционала плотности DFT (density functional theory) с гибридным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) в базисах dgdzvp (DGauss double-zeta valence polarized). Термодинамические расчеты выполнены по программе [4].

Экспериментальные исследования по гидроконверсии проводили на пилотной установке ИНХС РАН согласно методике, описанной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура частиц моно- и полифункциональных катализаторов, формируемых в среде обращенных эмульсий, зависит от условий

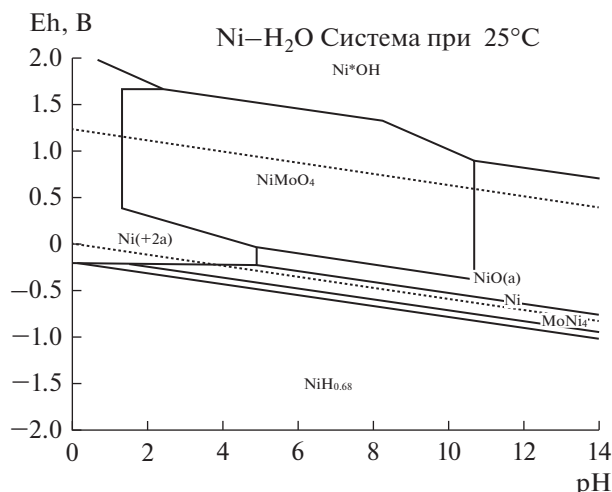


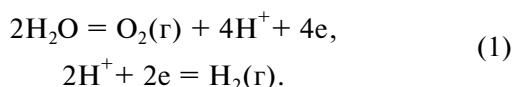
Рис. 1. (рН, Eh)-Диаграмма водных растворов, содержащих соединения Мо и Ni (обозначения: Ni(+2a) – катионная форма иона никеля с зарядом +2 в водном растворе, NiO(a)-водный раствор NiO.

инициации превращения прекурсоров и параметров эмульсионных систем [5, 6].

На основании уравнения Нернста [7] исследована область термодинамической устойчивости соединений Мо и Ni в водных растворах при температуре 25°C, в зависимости от показателя рН и окислительно-восстановительного потенциала Eh (рис.1). Области термодинамической устойчивости соединений разграничены линиями, соответствующими равновесию между разделенными ими соединениями.

На диаграмме, представленной на рис.1, обозначены области термодинамической устойчивости соединений. Пограничные области, разделенные горизонтальными линиями, описывают реакцию равновесного обмена электронами ($Me^{n+} + ne \rightleftharpoons Me$), зависящую только от Eh; пограничные области, разделенные вертикальными линиями, описывают равновесие в ионно-молекулярной реакции $Me^{n+} + nOH^- \rightleftharpoons Me(OH)_n$, зависящей только от рН, а диагональными линиями разделяются области превращения по уравнению $(Me(OH)_n + ne \rightleftharpoons Me + nOH^-)$, зависящего одновременно, как от рН, так и от Eh [7].

На диаграмме область термодинамической устойчивости воды показана пунктирными линиями. Верхняя и нижняя линии устойчивости соответствуют электрохимическому равновесию воды с продуктами ее окисления кислородом и восстановления водородом соответственно:



Окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, соот-

ветствует электродвижущая сила (ЭДС) E , связанная с изменением энергии Гиббса ΔG следующим уравнением:

$$\Delta G = -nFE. \quad (2)$$

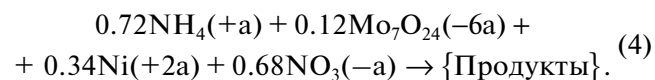
$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (3)$$

где E° (в вольтах) – электродвижущая сила реакции в стандартных условиях, F – постоянная Фарадея, равная 96485.35 Кл моль⁻¹, n – число молей электронов, участвующих в процессе, nF – количество прошедшего электричества, $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрация веществ, участвующих в окислительном и восстановительном процессах соответственно.

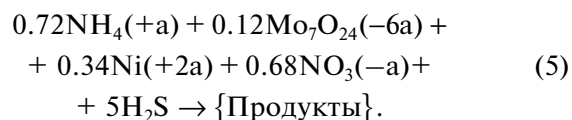
Согласно формуле (1) самопроизвольное протекание процесса возможно при условии: $\Delta G < 0$, $Eh > 0$.

Согласно данным рис. 1 основным компонентом системы является молибдат никеля $NiMoO_4$, термодинамически устойчивый в области устойчивости воды и в окислительной области. Кроме того, в узкой области окислительно-восстановительного потенциала Eh от -0.2 до -1 термодинамически устойчивым является соединение $MoNi_4$. Таким образом, атомы Мо и Ni при определенных условиях в водном растворе могут образовывать бинарные соединения, входя в состав единой молекулы, являющейся предшественником различных форм кластеров.

Для определения возможных направлений реакций, протекающих в водном растворе прекурсоров, содержащих молибден и никель, проводили термодинамический расчет температурной зависимости равновесного состава систем с парамолибдатом аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, нитратом никеля $Ni(NO_3)_2$ и водой. Состав систем задавали исходя из соотношения $M_{Mo} : M_{Ni} = 80 : 20$ мас. ($M_{Mo} = 80/95.94 = 0.83$; $M_{Ni} = 20/58.69 = 0.34$). Стехиометрические коэффициенты при анионе $Mo_7O_{24}(-6a)$ и катионе $NH_4(+1)$, равные 0.12 и 0.72, соответственно, определяли исходя из условий нейтральности раствора. С учетом приведенных данных, реакцию взаимодействия двух солей в водном растворе представили в следующем виде:



Также исследовали реакцию сульфидирования продуктов реакции сероводородом:



Мо- и Ni-содержащие соединения, включенные в продукты реакции (4) и (5), приведены в табл. 1.

Таблица 1. Мо- и Ni-содержащие соединения, принятые в расчет при термодинамическом расчете равновесного состава реакций (4) и (5)

Реакция (4)			Реакция (5)			
H ₂ MoO ₄	H ₂ MoO ₄ (a)	Mo	Mo(g)	H ₂ MoO ₄ (a)	MoO ₂	MoS ₂
MoO ₂	HMoO ₄ (-a)	Mo ₂	Mo ₂ (g)	HMoO ₄ (-a)	MoO _{2.75}	MoS ₃
MoO _{2.75}	HNiO ₂ (-a)	MoNi _{0.92}	MoN(g)	MoO ₄ (a)	MoO _{2.875}	Mo ₂ S ₃
MoO _{2.875}	MoO ₄ (a)	MoNi ₄	MoO(g)	MoO ₂ (+2a)	MoO _{2.889}	NiS _{0.84}
MoO _{2.889}	MoO ₂ (+2a)	Ni	MoO ₂ (g)	MoO ₄ (-2a)	MoO ₃	NiS
MoO ₃	MoO ₄ (-2a)	NiH _{0.5}	MoO ₃ (g)	Mo ₇ O ₂₄ (-6a)	Mo ₄ O ₁₁	NiS ₂
Mo ₄ O ₁₁	Mo ₇ O ₂₄ (-6a)	NiH _{0.59}	Mo ₂ O ₆ (g)	Ni(+2a)	Mo ₉ O ₂₆	Ni ₃ S ₂
Mo ₉ O ₂₆	Ni(+2a)	NiH _{0.68}	Mo ₃ O ₉ (g)	NiNH ₃ (+2a)	MoO ₃ · H ₂ O	Ni ₃ S ₄
MoO ₃ · H ₂ O	NiNH ₃ (+2a)	MoNi	Mo ₄ O ₁₂ (g)	Ni(NH ₃) ₂ (+2a)	NiMoO ₄	Ni ₉ S ₈
NiMoO ₄	Ni(NH ₃) ₂ (+2a)	Mo ₂ Ni	Mo ₅ O ₁₅ (g)	Ni(NH ₃) ₃ (+2a)	Ni(NO ₃) ₂	
Ni(NO ₃) ₂	Ni(NH ₃) ₃ (+2a)	Mo ₃ Ni	MoOH(g)	Ni(NH ₃) ₄ (+2a)	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Ni(NH ₃) ₄ (+2a)		Mo(OH) ₂ (g)	Ni(NH ₃) ₅ (+2a)	NiO	
NiO	Ni(NH ₃) ₅ (+2a)		MoO(OH)(g)	Ni(NH ₃) ₆ (+2a)	Ni(OH) ₂	
Ni(OH) ₂	Ni(NH ₃) ₆ (+2a)		MoO(OH) ₂ (g)	NiO(a)	Ni(OH) ₃	
Ni(OH) ₃	NiO(a)		MoS(g)	NiO ₂ (-2a)	NiO · OH	
NiO · OH	NiO ₂ (-2a)		MoS ₂ (g)	NiOH(+a)	NiSO ₄	
	NiOH(+a)		Mo(g)	Ni(OH) ₃ (-a)	NiSO ₄ · H ₂ O	
	Ni(OH) ₃ (-a)		Mo ₂ (g)	Ni ₂ OH(+3a)	NiSO ₄ · 4H ₂ O	
	Ni ₂ OH(+3a)		NS(g)	Ni ₄ (OH) ₄ (+4a)	NiSO ₄ · 6H ₂ O	
	Ni ₄ (OH) ₄ (+4a)		Ni(g)	NiSO ₄ (a)	NiSO ₄ · 7H ₂ O	

* “*na*” – водный раствор, *n* – заряд иона; (a) – молекулярный раствор, (-*na*) анион и (+*na*)-катион с зарядом *n* соответственно.

Температурные зависимости равновесных концентраций продуктов исследованных реакций приведены на рис. 2. В интервале температур 200–400 °С в равновесной системе продуктов реакции преобладают MoO₃ и NiMoO₄ (рис. 2а). При сульфидировании в интервале температур 200–400 °С, согласно рис. 2б, основными продуктами являются MoS₂ и NiS. В исходных компонентах реакции (5) число молей H₂S было принято равным 5 моль. При этом в продуктах реакции равновесная концентрация H₂S при 450 °С, соответствующей максимальной температуре в реакторе гидроконверсии, составила 0.001 моль, что свидетельствует о практически полном химическом расходе H₂S в реакциях сульфидирования молибдена и никеля.

Из литературы известно [5, 8], что при взаимодействии солей никеля с сероводородом могут образовываться соли тиомолибденовой кислоты, такие как NiMoS₄, а также сульфиды никеля с различной структурой. В частности, NiS (миллерит) может существовать в виде аморфной фазы (α-NiS), кристаллической фазы гексогональной

сингонии (β-NiS) и кристаллической фазы тригональной сингонии (γ-NiS).

Таким образом, в условиях исследуемых систем после введения никельсодержащего прекурсора сформировавшиеся частицы промотора могут внедряться в кристаллическую структуру кластера MoS₂ и/или существовать в системе с частицами MoS₂ в виде отдельных изолированных частиц дисперсной фазы.

В более ранней статье [1] приведены результаты исследования электронной структуры катализатора дисульфида молибдена и его активности в реакциях хемосорбции молекулы водорода и гидрирования бензола, проведенные в кластерном приближении квантово-химическим методом *b3lyp/dgdzvp*. Для установления роли промотора исследуем эти же реакции, протекающие в присутствии наноразмерных частиц дисульфида молибдена, промотированного никелем, квантово-химическим методом и проведем сравнительный анализ результатов.

Квантово-химическое рассмотрение роли промотора предусматривает установление влияния промотирования на электронную структуру и

Таблица 2. Энергии структурных моделей: $E_{\text{ХФ}}$ -полная электронная энергия, E_0 -электронная энергия с учетом энергии нулевых колебаний, H – энтальпии, G – свободная энергия Гиббса

№ п.п.	Соединение	$E_{\text{ХФ}}$, а. е.	H , а. е.	G , а. е.	$\Delta H_{\text{К}}$, ккал/ моль	$\Delta H_{\text{Д}}$, ккал/ моль
I	Mo ₂ S ₄	-9547.112869	-9547.095501	-9547.141978	—	—
II	NiMoS ₄	-7078.03403	-7078.01686	-7078.06480	—	—
III	MoNi ₂ S ₄	-8586.127388	-8586.107347	-8586.158950	—	—
IV	Mo ₃ S ₆	-14320.7371	-14320.71008	-14320.77003	—	—
V	Mo ₃ S ₆ [*]	-14320.72288	-14320.69734	-14320.75377	—	—
VI	Mo ₃ S ₆	-14320.82287	-14320.79572	-14320.85179	—	—
VII	[Mo ₂ Ni ₂ S ₄] [*]	-12563.34212	-12563.32015	-12563.37181	—	—
VIII	Mo ₂ NiS ₆	-11851.61970	-11851.59302	-11851.65109	—	—
IX	[Mo ₃ S ₆ ⋯(Mo)H ₂]	-14321.81625	-14321.77544	-14321.83418	53.09	—
X	[Mo ₂ NiS ₆ ⋯(Ni)H ₂]	-11852.79744	-11852.75576	-11852.82125	-0.02	—
XI	[Mo ₃ S ₆ ⋯(Mo)H ₂]	-14322.00766	-14321.96394	-14322.02329	-3.5	—
XII	[MoNi ₂ S ₄ ⋯(Mo)H ₂]	-8587.295416	-8587.25952	-8587.311406	6.61	—
XIII	[MoNi ₂ S ₄ ⋯(Mo)H ₂]	-8587.321765	-8587.286650	-8587.337152	-10.42	—
XIV	[MoNi ₂ S ₄ ⋯(Mo,S)H ₂]	-8587.296478	-8587.260743	-8587.312424	5.84	—
XV	[MoNi ₂ S ₄ ⋯(Ni)H ₂]	-8587.359278	-8587.322716	-8587.374277	-33.05	—
XVI	[Mo ₂ NiS ₆ ⋯(Ni)H ₂]	-11852.79744	-11852.75576	-11852.82125	-0.02	—
XVII	[Mo ₂ Ni ₂ S ₄ ⋯(Mo)H ₂]	-12564.5570	-12564.51915	-12564.57244	-22.8	—
XVIII	[Mo ₂ S ₄ (T)⋯(Mo)C ₆ H ₆]	-9779.322703	-9779.211882	-9779.256764	He стаб.	—
XIX	[Ni ₂ S ₂ ⋯(Ni)C ₆ H ₆] ^{**}	-4044.944910	-4044.826478	-4044.877486	-43.2	2.1
XX	[Mo ₂ S ₄ ⋯(Mo,Mo)C ₆ H ₆]	-9779.402318	-9779.278128	-9779.337745	-23.4	6.4
XXI	[Ni ₂ S ₂ ⋯(Ni,Ni)C ₆ H ₆]	-4044.722188	-4044.606297	-4044.653259	15.0	44.2
XXII	[NiMoS ₄ ⋯(Ni)C ₆ H ₆]	-7310.354272	-7310.229175	-7310.289737	-32.9	44.2
XXIII	[Mo ₂ S ₄ ⋯(Mo)C ₆ H ₆]	-9779.468067	-9779.343431	-9779.400859	-55.2	8.7
XXIV	[MoNi ₂ S ₄ ⋯(Ni,Ni)C ₆ H ₆]	-8818.481764	-8818.35523	-8818.41428	-55.2	23.5
XXV	[Mo ₂ NiS ₆ ⋯(Ni)C ₆ H ₈]	-12 085.1078	-12084.94988	-12085.02168	-21.4	—
XXVI	[Mo ₃ S ₆ ⋯(Mo)C ₆ H ₈]	-14554.23888	-14554.08107	-14554.15479	-0.15	—
XXVII	H ₂	-1.1761604	-1.162702	-1.177489	—	—
XXVIII	C ₆ H ₆	-232.2656001	-232.159951	-232.192801	—	—

* Структура метастабильна.

** Расчет проводился по методу DFT b3lyp/6-31(d).

каталитическую активность катализатора в реакциях комплексобразования с молекулой водорода и гидрирования ароматических структур. С этой целью рассмотрены кластеры с различным содержанием элементов (Mo, S и Ni) с брутто формулой Mo_nNi_mS_p. Для анализа энергетических характеристик структурных моделей использовали их полную электронную энергию $E_{\text{ХФ}}$, электронную энергию с учетом энергии нулевых колебаний $E_0 = E_{\text{ХФ}} + E_{\text{нвл}}$, энтальпию $H = E + RT$ и свободную энергию Гиббса $G = H - TS$. Здесь $E =$

$= E_{\text{ХФ}} +$ тепловая энергия молекулы, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная.

Проведем сравнительный анализ электронной структуры и каталитической активности не промотированного и промотированного никелем катализатора при хемосорбции молекул водорода и бензола. Структуры исследованных нами кластеров, отличающихся по содержанию атомов Mo, Ni и S, полученные с оптимизацией геометрических параметров их комплексов с молекулой водорода и бензола, приведены на рис. 3, а их энер-

Таблица 3. Свойства продуктов гидроконверсии мазута (условия экспериментов: температура $T = 440^\circ\text{C}$, давление $P = 8$ МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ 1000 нл/л, объемная скорость подачи сырья 0.4 ч^{-1}). Состав катализатора: 20 мас. % Ni, 80 мас. % Mo.

Катализатор	Mo	Mo + Ni	Mo + Ni	Mo + Ni
Содержание, мас. % (сумма металлов в расчете на сырье гидроконверсии)	0.05	0.01	0.025	0.1
Свойства продуктов гидроконверсии				
Легкий гидрогенизат				
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	848.5	873.0	865.7	880.0
Содержание серы, мас. %	2.2	1.7	1.7	1.5
Иодное число по, $\text{г I}_2/100\text{г}$	22.6	24.7	23.4	21.7
Тяжелый гидрогенизат				
Структурно-групповой состав, мас. %				
Парафино-нафтены	30.9	36.6	33.8	37.4
Легкая ароматика	2.9	3.4	3.4	4.4
Средняя ароматика	5.9	5.8	5.8	5.7
Тяжелая ароматика	52.4	48.8	49.9	46.1
Нейтральные смолы	2.0	1.6	1.9	1.8
Кислые смолы	2.9	2.4	2.8	2.7
Асфальтены	3.0	1.7	2.6	1.9

гетические характеристики при минимуме энергии: $E_{\text{ХФ}}$, H , G – в табл. 2.

Как видно из табл. 2, кластеры с одинаковой брутто формулой могут иметь различные геометрические конфигурации, соответствующие разным локальным минимумам энергии $E_{\text{ХФ}}$. Например, кластер Mo_3S_6 со структурами IV–VI (рис. 3). Кластер V, который моделирует структуру кристаллической фазы $2\text{H}-\text{MoS}_2$, метастабилен и имеет одну отрицательную колебательную частоту. Однако после хемосорбции на нем молекулы водорода, она становится стабильной (структура IX).

Следует ожидать, что положения хемосорбции молекулы водорода или бензола на кластере с брутто формулой $\text{Mo}_n\text{Ni}_m\text{S}_p$, соответствующие локальным минимумам энергии, могут зависеть от числа атомов n , m , p . Поиск структур комплексов, соответствующих локальным минимумам $E_{\text{ХФ}}$, проводили зондированием молекулы в разных положениях на поверхности кластера.

Для оценки относительной каталитической активности наноразмерных частиц катализатора в реакциях активации молекулы водорода и бензольного кольца ввели в рассмотрение два индек-

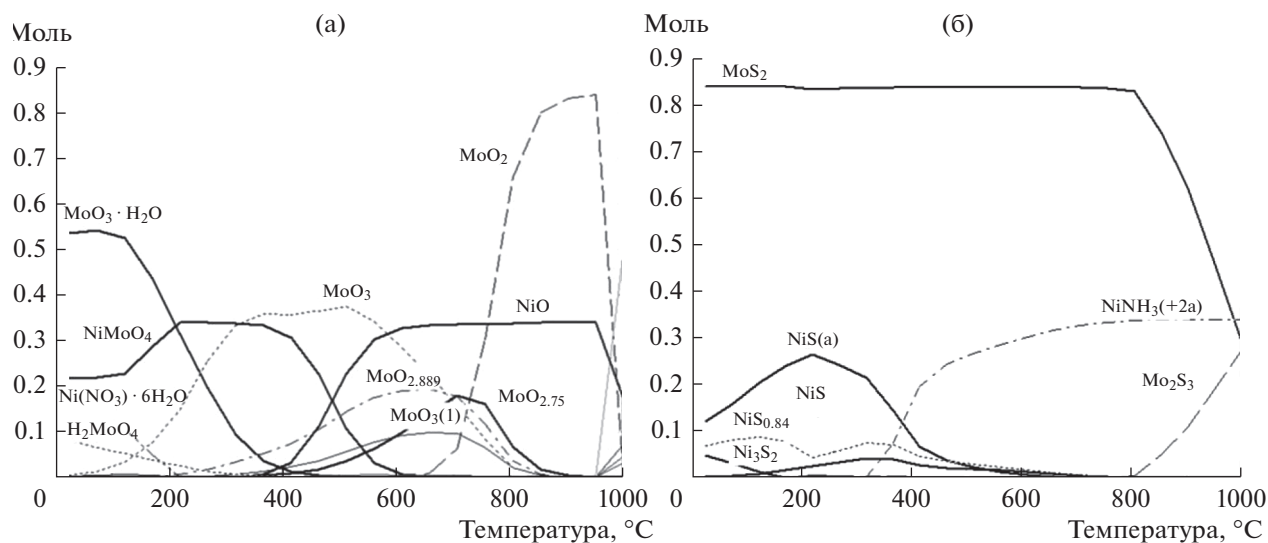


Рис. 2. Температурная зависимость равновесных концентраций продуктов реакций (4) (а) и (5) (б) (расчеты проведены по методике [4]).

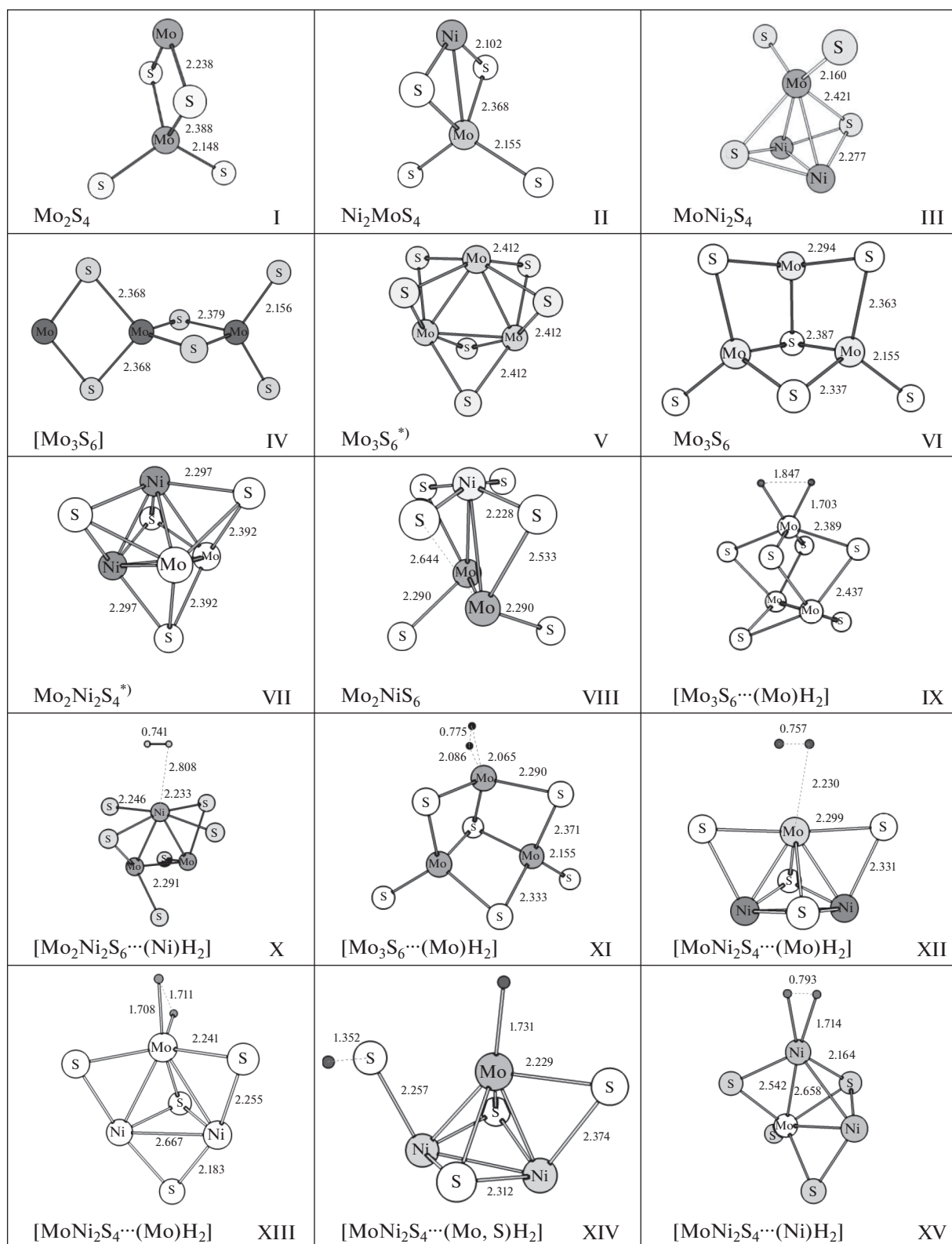
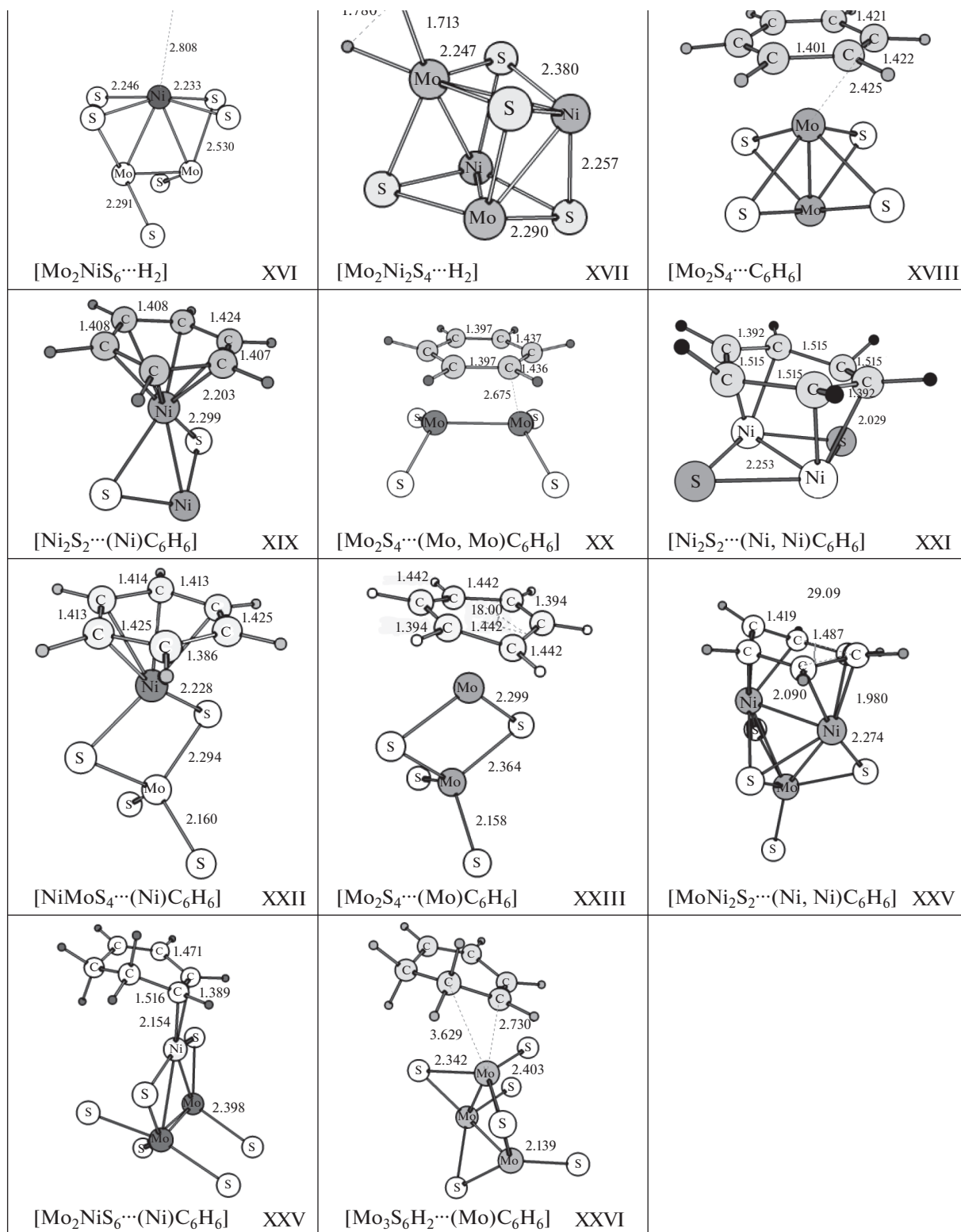


Рис. 3. Структурные модели взаимодействия промотированного катализатора с молекулой водорода и бензола.



*) Структура метастабильна.

Рис. 3. Окончание

са, характеризующие взаимодействия молекулы М с поверхностью катализатора К:

– энтальпию реакции образования комплекса $M + K = [K \cdots M]$, характеризующую термодинамическую стабильность комплекса (ΔH_K);

– энтальпию дестабилизации молекул, участвующих в комплексообразовании с катализатором (ΔH_D): $\Delta H_D(M) = H(M_K) - H(M_o)$, определенную как разность энтальпий молекулы в составе комплекса $H(M_K)$ и в изолированном состоянии $H(M_o)$.

В табл. 2 приведены значения индекса ΔH_K для случаев адсорбции на кластерах молекул водорода и бензола и значения ΔH_D для случаев адсорбции молекулы бензола. При хемосорбции молекулы водорода на кластере за меру ее дестабилизации можно принять отклонения геометрических параметров от их значений в изолированном состоянии. Как следует из рис. 3, расстояние между атомами водорода на кластере намного больше значения в изолированной молекуле (0.74 Å). Химическая связь Н–Н при этом сильно ослаблена и близка к разрыву, когда молекула зондируется на атомах молибдена, а не на атомах никеля. Следовательно, молибден эффективнее активизирует молекулу водорода, чем никель. Иная картина наблюдается в случае хемосорбции молекулы бензола: по величине энтальпии образования комплекса ΔH_K зависит как от структуры кластера, так и от положения зондирования. Однако по величине энергии ΔH_D бензольное кольцо намного больше дестабилизировано, когда оно зондируется на атоме Ni, чем на атоме Mo. Следовательно, в реакции деструктивной гидрогенизации ароматических структур Ni должен проявлять более высокую активность, чем Mo.

Рассмотрение реакций передачи атомов водорода, адсорбированных на кластерах не промотированного и промотированного молибденсодержащего катализатора, к молекуле бензола, показало, что:

– образование комплекса $[Mo_2NiS_6 \cdots (Ni)C_6H_8]$ энергетически более выгодно ($\Delta H_p = -21.4$ ккал/моль), чем комплекса $[Mo_3S_6 \cdots (Mo)C_6H_8]$ ($\Delta H_p = -0.15$ ккал/моль) (табл. 2);

– на Ni, в отличие от Mo, молекула дигидробензола хемосорбируется через двойную связь (структуры XXV и XXVI) (рис. 3).

Анализ маллиkenовских эффективных зарядов на атомах показывает, что в кластерах Mo_nS_m , Mo во всех случаях имеет положительный заряд, а S – отрицательный. В случае промотирования Ni эффективные заряды на атомах распределяются следующим образом: $Mo^{+\delta_1} - Ni^{+\delta_2} - S^{-\delta}$, где $\delta_1 > \delta_2$. Этот вывод хорошо согласуется с электроотрицательностью атомов по Полингу: Mo (1.8), Ni (1.9) и S (2.5).

Для апробации теоретических результатов проведены эксперименты по гидроконверсии мазута в присутствии промотированного никелем молибденсодержащего катализатора. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 3.

В присутствии промотированных катализаторов (Mo + Ni) в условиях гидроконверсии достигается более высокая степень обессеривания легкого гидрогенизата, а тяжелый гидрогенизат содержит меньше тяжелых ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, по сравнению с результатами на не промотированном катализаторе (Mo). При увеличении содержания промотированного катализатора в реакционной среде с 0.01–0.1 мас. % наблюдаются изменения свойств продуктов, свидетельствующие о более эффективном катализе реакций, приводящих к увеличению обессеривания и снижению содержания высокомолекулярных компонентов в продуктах реакции. Наблюдаемый прирост содержания парафино-нафтеновых углеводородов в продуктах реакции обусловлен повышением конверсии тяжелых ароматических углеводородов, смол и асфальтенов сырья.

Таким образом, результаты проведенных теоретических исследований показывают, что в промотированном никелем молибденсодержащем катализаторе металл Mo в большей степени активизирует молекулу водорода для участия в реакциях гидрогенолиза, а металл Ni способствует более эффективному гидрированию ароматических колец в составе компонентов сырья гидроконверсии. Экспериментальные исследования по гидроконверсии мазута показали, что промотирование молибденсодержащего катализатора гидроконверсии никелем способствует снижению содержания асфальтенов и смол в тяжелых продуктах превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 430–437.
2. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 337 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 298].
3. Granovsky A.A. (<http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>).
4. HSC Chemistry 6. (<http://www.hsc.chemistry.net/>)
5. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327 [Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 5. P. 323].
6. Khadzhiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh. // Adv. Colloid and Interface Science. 2013. V. 197–198. P. 132.
7. Гаррелс Р.М., Крайтс Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
8. Weisser O., Landa S. Sulphide Catalysts. Their Properties and Applications // Pergamon, 2013. 506 p.