

УДК 661.888:665.6.033:665.64

ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. Х. М. Кадиев¹, Л. А. Зекель¹, *, М. Х. Кадиева¹, А. М. Гюльмалиев¹,
А. Е. Батов¹, М. Я. Висалиев¹, А. У. Дандаев¹, Э. Э. Магомадов¹, Н. А. Кубрин¹

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

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

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Исследовано распределение ванадия и никеля при гидроконверсии гудрона в присутствии суспензий наноразмерных частиц MoS_2 , Ni_7S_6 , $(\text{NH}_4)_{0.25} \cdot \text{WO}_3$ и Fe_{1-x}S . Эксперименты выполнены в автоклавном реакторе и на проточной установке гидроконверсии. Показано, что выход кокса растет в реакциях гидрокрекинга в ряду MoS_2 , Ni_7S_6 , $(\text{NH}_4)_{0.25} \cdot \text{WO}_3$ и Fe_{1-x}S . В той же последовательности возрастает доля металлов в нерастворимом в толуоле остатке гидроконверсии (НРТ). С ростом температуры гидроконверсии увеличивается переход ванадия и никеля в продукты уплотнения. По данным электронной микроскопии НРТ можно предположить, что ванадий и никель связаны с углеродом, входят в состав кокса и не образуют соединений с активной фазой катализатора MoS_2 .

Ключевые слова: остаток вакуумной дистилляции нефти, дисперсные катализаторы, гидрокрекинг, ванадий, никель

DOI: 10.31857/S0028242120050135

Согласно экспертным оценкам в ближайшем будущем решающую роль в производстве моторных топлив и химической продукции будут играть тяжелые виды нефтяного сырья (ТНС) — природные битумы, тяжелые нефти, остатки вакуумной дистилляции нефти [1]. Отличительными особенностями такого сырья являются низкое отношение Н/С, высокое содержание асфальтенов, гетероатомных компонентов, в том числе соединений металлов. Для переработки ТНС в настоящее время преимущественно используются процессы термического крекинга (коксование, висбрекинг и др.), которые позволяют получать относительно невысокие количества дистиллятных фракций низкого качества. Каталитический гидрокрекинг позволяет максимально превратить вещество ТНС в дистиллятные фракции. Традиционные катализаторы гидрокрекинга, представляющие собой пористые носители со стабилизированными на их поверхности каталитически активными компонентами, при гидрокрекинге ТНС быстро теряют активность в результате блокировки активных центров катализатора частицами кокса и соединениями металлов [2]. Активность таких катализаторов при переработке тяжелого сырья в течение нескольких суток снижается более чем в 2 раза [3]. Регенерация дезактивированных катализаторов традиционным окислительным методом не поз-

воляет полностью восстановить активность из-за отложений в порах катализатора соединений ванадия и никеля [4].

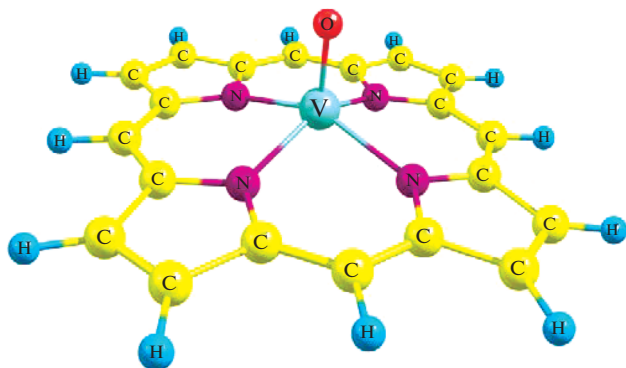
Для снижения коксообразования в процессах гидрокрекинга предложено использовать катализаторы без традиционного носителя в виде суспензий наноразмерных частиц, стабилизированных в исходном тяжелом сырье. Высокая концентрация наночастиц катализатора в реакционной среде способствует торможению реакций поликонденсации и полимеризации на начальной стадии, преодолевается существующий для традиционных нанесенных катализаторов диффузионный барьер при активации водорода, обеспечивается подвод активированного водорода к радикальным фрагментам термической деструкции макромолекул сырья при более низком давлении по сравнению с процессом гидрокрекинга с применением нанесенных катализаторов. Такие процессы получили название “сларри-процессов” [5–8].

Синтез суспензии катализаторов осуществляется как непосредственно в условиях гидроконверсии (*in situ*) из введенного в ТНС прекурсора, так и предварительно (*ex situ*) с последующим смешением синтезированной суспензии с ТНС. При синтезе суспензий катализатора *in situ* предполагается, что сульфидирование прекурсоров происходит в результате взаимодействия с серо-

водородом, образующимся при деструкции серосодержащих компонентов сырья [9, 10]. Эффективность сульфидирования определяется рядом факторов, основными из которых являются содержание соединений серы в сырье, условия синтеза и др. Для переработки малосернистого сырья необходимо дополнительно вводить сульфидирующий реагент или использовать синтезированные *ex situ* предварительно сульфидированные суспензии частиц катализаторов с известными показателями состава и свойств [11].

К настоящему времени выполнен большой объем экспериментальных исследований гидроконверсии различных видов ТНС в присутствии дисперсных катализаторов, полученных без твердого носителя, в которых исследован механизм формирования и состав активной фазы катализатора, влияние условий гидроконверсии на показатели процесса, установлены кинетические характеристики процесса, выявлены причины и закономерности формирования продуктов уплотнения в сларри-процессах гидроконверсии [5–8, 12]. Вместе с тем мало изучено поведение содержащихся в исходном сырье соединений ванадия и никеля в сларри-процессах гидроконверсии ТНС.

Ванадий и никель в нефти и продуктах ее переработки присутствуют преимущественно в форме порфириновых комплексов с усредненной структурной формулой:



Порфириновые комплексы ванадия и никеля, являясь сильно полярными соединениями, в углеводородной среде ассоциированы с молекулами смол и асфальтенов [13]. Около 80% ванадия и никеля связано с асфальтенами, 20% входит в состав смол [14]. Ni- и V-порфирины термически устойчивы до 550°C [15]. При дистилляции нефти порфириновые комплексы металлов переходят в атмосферные или вакуумные остатки.

Сведения о превращении порфириновых комплексов металлов ограничены результатами исследований гидрокрекинга ТНС с использованием катализаторов на носителях. При гидрокрекинге модельного остаточного масла, содержащего никелевые порфирины, на не сульфидированном $\text{CoMoAl}_2\text{O}_3$ -катализаторе при 285–345°C и 4.58–10.09 МПа сначала гидрируются периферийные

двойные связи, а затем кольца с осаждением металла на катализаторе [16]. Введение в состав катализатора щелочных металлов (Cs, Na) значительно снижает кислотность катализатора и его активность в реакциях гидрирования кольца. Сульфидирование катализатора ускоряет разрушение кольца и осаждение металлов [17]. При изучении гидроконверсии ванадилпорфиринов на $\text{CoMoAl}_2\text{O}_3$ -катализаторе установлено, что разложение порфириновых комплексов и осаждение металла наиболее интенсивно протекает на кислотных центрах катализатора [18]. При гидрокрекинге нафталина в присутствии порфиринов никеля, ванадия и сероводорода образуются сульфиды ванадия и никеля [19].

В данной работе исследованы некоторые закономерности поведения ванадия и никеля в сларри-процессе гидроконверсии ТНС в присутствии катализаторов, синтезированных из обратных эмульсий водорастворимых прекурсоров без традиционного твердого носителя методами *in situ* и *ex situ*, стабилизированных в углеводородной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали вакуумный остаток дистилляции нефти (гудрон), свойства которого приведены в табл. 1. Дисперсные катализаторы синтезировали двумя методами. По методу *ex situ* в гудроне эмульгировали водные растворы с высокой концентрацией солей молибдена, никеля, железа и вольфрама. Концентрированные суспензии дисперсных катализаторов получали в результате термической обработки обратных эмульсий в присутствии сульфидирующей добавки и водорода. Методика синтеза описана в [20]. Характеристики катализаторов приведены в табл. 2. Перед экспериментом в нагретый до 80°C гудрон вводили точную навеску концентрированной суспензии катализатора из расчета 0.1% активного металла на гудрон. Серию экспериментов гидроконверсии проводили в автоклаве объемом 1 л при температуре 425°C, давлении 7 МПа и расходе водорода на проток 18–20 нл/ч, длительности выдержки автоклава при рабочей температуре 2 ч. Схема автоклавной установки приведена в [21]. Опыты проводили также на установке гидроконверсии с вертикальным проточным реактором в восходящем газопродуктовом потоке смеси сырья с катализатором.

В некоторых экспериментах суспензию наноразмерных частиц MoS_2 получали непосредственно при гидроконверсии (*in situ*) в результате термохимических превращений обратной эмульсии водного раствора прекурсора катализатора в сырье.

Газообразные продукты гидроконверсии анализировали хроматографически. Гидрогенизат

Таблица 1. Состав и свойства гудрона

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Плотность при 20°C, кг/м ³	1019	Фракционный состав, мас. %:	
Элементный состав, мас. %		фракция 350–500°C	8.2
С	85.2	фракция 500°C+	91.8
Н	10.7	Групповой углеводородный	
N	0.5	состав, мас. %	
S	3.3	парафино-нафтеновые УВ	11.8
O	0.3	ароматические УВ	53.2
V	0.022	смолы	28.6
Ni, ppm	0.0073	асфальтены	6.4
Коксуемость, мас. %	18.7		

Таблица 2. Состав и свойства синтезированных *ex situ* суспензий катализаторов [20]

Активный металл катализатора	Mo	Ni	Fe	W	Mo + Ni
Характеристики суспензий катализаторов					
Содержание каталитического металла, мас. %	5.4	2.7	2.2	2.2	1.1
Вязкость, сП при 130°C	241	155	573	140	–
Характеристики твердой фазы					
Средний диаметр частиц, нм	364	274	273	349	302
Индекс полидисперсности	0.475	0.590	0.166	0.517	0.450
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 по данным РФА					
Основная неорганическая фаза	MoS ₂	Ni ₇ S ₆	Fe _(1-x) S	(NH ₄) _{0.25} · WO ₃	MoS ₂ , Ni ₇ S ₆

подвергали атмосферно-вакуумной дистилляции с получением фракций: НК– 80°C, 180–350°C, 350–500°C и остатка – фракция с температурой кипения выше 500°C. Состав фракций исследовали стандартными методами. Из гидрогенизата после разбавления толуолом фильтрацией выделяли нерастворимую твердую фазу (НРТ), в которой содержатся продукты поликонденсации (кокс) с “захваченными” частицами катализатора, металлов сырья. Размеры частиц НРТ определяли с использованием лазерной корреляционной спектроскопии на анализаторе N5 Submicron Particle Size Analyzer, Beckman Coulter. Содержания металлов в сырье и продуктах гидроконверсии определяли на рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL Perform’X. Фазовый состав НРТ исследовали методом рентгено-дифракционного анализа на рентгеновской установке Rigaku Rotaflex RU-200. HAADF-STEM-исследование структуры отдельных проб катализаторов проводили при использовании микроскопа Tecnai Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования проводили в просвечивающем, просвечивающе-растровом режиме с ζ -контрастом с использованием высокоуг-

лового детектора темного поля (HAADF). Карты распределения химических элементов получали с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris, оборудованного системой из четырех кремниевых детекторов для сверхбыстрого элементного картирования.

Глубину конверсии сырья (Q) рассчитывали по уравнению:

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

где $M_{500(н)}$ и $M_{500(к)}$ – массы фракции 500°C+ в сырье и продуктах гидроконверсии соответственно.

Выход асфальтенов в опыте определяли по формуле:

$$W = 0.01M_{500(к)}C_{асф}, \text{ мас. \%}, \quad (2)$$

где $C_{асф}$ – содержание асфальтенов во фракции 500°C+.

Конверсия асфальтенов:

$$F = 100(6.4 - W)/6.4, \text{ мас. \%}, \quad (3)$$

где 6.4 – содержание асфальтенов в сырье (табл. 1).

Выход кокса в опыте:

Таблица 3. Гидроконверсия гудрона в присутствии синтезированных *ex situ* суспензий наноразмерных катализаторов. $T = 425^\circ\text{C}$, $P = 7$ МПа, $V_{\text{H}_2} = 18\text{--}20$ нл/ч, длительность — 2 ч

Катализатор	Без катализатора	MoS ₂	Ni ₇ S ₆	MoS ₂ + Ni ₇ S ₆	Fe _{1-x} S	(NH ₄) _{0.25} · WO ₃
Обозначение катализатора	—	Mo	Ni	Mo + Ni	Fe	W
Выход продуктов, мас. %						
Газ	7.71	5.68	4.38	4.44	8.65	8.32
Гидрогенизат	88.34	93.4	94.36	94.81	85.37	86.41
Нерастворимые в толуоле (НРТ)	3.95	0.92	1.26	0.75	5.98	4.93
Характеристики частиц нерастворимой твердой фазы (НРТ), выделенных из гидрогенизата						
Средний диаметр частиц (НРТ), нм	—	446	391	393.8	832	908
Состав НРТ, мас. %						
С	84.9	75.3	76.7	74.4	82.8	83.4
Н	5.31	5.2	4.98	5.05	4.89	5.01
S	4.84	9.87	8.98	10.3	6.02	4.11
N	1.56	0.31	1.71	1.21	1.99	1.76
O	2.93	0.461	0.807	0.608	2.562	3.89
H/C, мас.	0.75	0.83	0.78	0.81	0.71	0.72
Mo	—	8.33	—	4.67	—	—
Ni	0.093	0.105	6.58	4.54	0.078	0.091
V	0.367	0.424	0.243	0.432	0.32	0.309
Fe	—	—	—	—	1.34	—
W	—	—	—	—	—	1.43
Выход кокса, G*, %	3.95	0.82	1.14	0.66	5.83	4.84
A _{прив}	1.00	0.135	0.44	0.208	1.48	1.71
Показатели эффективности гидроконверсии						
Конверсия фр. 500°C+, мас. %	55.4	53.4	54.0	51.3	59.5	60.1

*Кокс в составе НРТ.

$$G = 0.01M_{\text{НРТ}} (C + H + N + O + S - S_{\text{кат}})_{\text{НРТ}}, \quad (4)$$

мас. %,

где $M_{\text{НРТ}}$ — выход НРТ, %; C, H, N, O, S — содержания элементов в НРТ по данным анализа, мас. %; $S_{\text{кат}}$ — сера, связанная с катализатором, рассчитанная по стехиометрии, мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены результаты выполненных в автоклаве опытов гидроконверсии гудрона в присутствии синтезированных *ex situ* катализаторов.

Превращение ТНС в процессе гидроконверсии может протекать по двум направлениям: каталитический гидрокрекинг и термokatалитический крекинг [6, 10]. В первом случае асфальтены и смолы сырья превращаются в жидкие и газообразные продукты. Во втором случае присутствующие в сырье смолы и в особенности асфальтены помимо газа и жидких продуктов образуют кокс. Сопоставительная оценка выхода кокса позволя-

ет оценить основное направление превращения сырья в процессе гидроконверсии.

Для характеристики направления превращения асфальтенов введен показатель A , равный отношению выхода кокса к конверсии асфальтенов:

$$A = G/F. \quad (5)$$

Чем ниже значение A , тем большая часть сырья превращается по механизму гидрокрекинга, чем выше значение A — тем больше доля термического крекинга сырья. Для большей наглядности удобно использовать приведенное значение A :

$$A_{\text{прив}} = A/A_{\text{б.к}}, \quad (6)$$

где $A_{\text{б.к}}$ — значение A в опыте без катализатора.

При $A_{\text{прив}} < 1$ превращение сырья происходит преимущественно по механизму гидрокрекинга; при $A_{\text{прив}} > 1$ преобладают реакции термического крекинга сырья. Естественно значение $A_{\text{прив}}$ в опыте без катализатора равно 1.

Как следует из значений $A_{\text{прив}}$ (табл. 3), в присутствии (MoS₂ + Ni₇S₆), Ni₇S₆ и MoS₂ протекает гидро-

крекинг сырья; а в присутствии $(\text{NH}_4)_{0.25} \cdot \text{WO}_3$ и Fe_{1-x}S преобладают реакции термического крекинга. На рис. 1 представлена зависимость от выхода кокса доли ванадия, перешедшего в НРТ, рассчитанная по данным табл. 3. В соответствии с активностью катализаторов в ряду $(\text{MoS}_2 + \text{Ni}_7\text{S}_6)$, MoS_2 , Ni_7S_6 , $(\text{NH}_4)_{0.25} \cdot \text{WO}_3$ Fe_{1-x}S растет количество образующегося кокса и содержащихся в нем металлов. Для проявляющих высокую активность в реакциях гидрирования Мо-содержащих катализаторов, переход ванадия в НРТ не превышает 2% от его содержания в гудроне.

Сларри-процессы гидроконверсии предусматривают рециркуляцию дисперсного катализатора в составе непревращенного остатка гидроконверсии [6, 10]. В связи с этим исследовали поведение ванадия и никеля при гидроконверсии гудрона с рециркуляцией непревращенного остатка в присутствии синтезированной *ex situ* суспензии наноразмерных частиц MoS_2 . Состав суспензии катализатора приведен в табл. 2. Эксперименты выполнены на проточной установке гидроконверсии при 440°C, давлении водорода 7 МПа, объемной скорости сырья 1.64–1.67 ч⁻¹, объемном соотношении гудрон : водород 1 : 1000. Концентрация катализатора в гудроне, поступающем в процесс, составляла 0.05% в пересчете на молибден.

Методика гидроконверсии с рециркуляцией непревращенного остатка состояла в следующем. Гидрогенизат подвергали атмосферно-вакуумной дистилляции. После каждого цикла остаток дистилляции с температурой кипения выше 500°C (рисайкл) смешивали со свежим гудроном в заданном соотношении и проводили гидроконверсию полученной смеси. Результаты экспериментов приведены в табл. 4–6.

Таблица 4. Гидроконверсия гудрона с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата. Давление водорода – 7 МПа. $T = 440^\circ\text{C}$. Объемная скорость сырьевой смеси 1.64–1.67 ч⁻¹. Соотношение водород : сырье = 1000 нл/л сырья. Катализатор – суспензия MoS_2

Цикл гидроконверсии	1	2	3	4
Доля рисайкла в сырьевой смеси, мас. %	0	40	30	30
Объемная скорость сырьевой смеси, ν , ч ⁻¹	1.65	1.66	1.64	1.67
Выход продуктов, мас. %				
Газ	1.48	2.15	2.67	2.98
Гидрогенизат, в том числе:	98.0	97.0	95.5	94.5
фракция НК–180°C	8.8	7.5	7.7	8.1
фракция 180–350°C	23.5	21.8	20.2	21.4
фракция 350–500°C	20.1	24	24.4	23.2
фракция 500°C +	45.6	43.7	43.2	42.3
Нерастворимая твердая фаза	0.52	0.85	1.83	2.52
Конверсия за проход фракции 500+°C, %	50.3	52.4	52.9	53.9

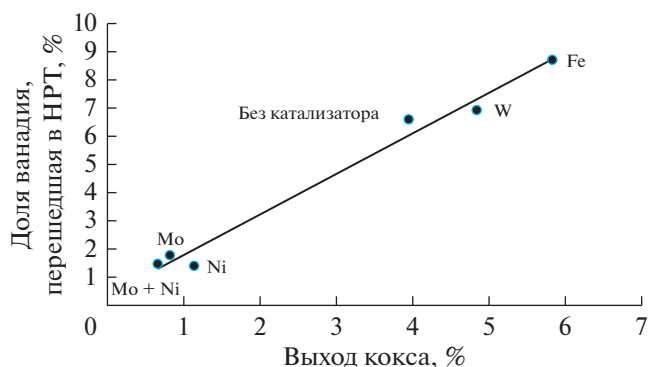


Рис. 1. Зависимость доли ванадия, перешедшего в нерастворимую твердую фазу, от выхода кокса при гидроконверсии гудрона в присутствии катализаторов, синтезированных *ex situ*.

По данным РФА, выделенные из гидрогенизатов нерастворимые в толуоле вещества содержат кокс (графит) и дисульфид молибдена (рис. 2). Соединения ванадия и никеля идентифицировать методом РФА не удалось из-за низкой концентрации металлов в НРТ. На электронных снимках видны наноразмерные частицы кокса с включением более темных частиц MoS_2 (рис. 3). В процессе рециркуляции концентрация асфальтенов в рисайкле растет (табл. 5), что, как было показано [22], связано с разницей в скоростях гидроконверсии сырья и асфальтенов: у асфальтенов скорость гидроконверсии ниже. Поскольку асфальтены являются основным прекурсором продуктов уплотнения, с увеличением содержания асфальтенов в рисайкле растет выход кокса. При этом наблюдается снижение концентрации молибдена в частицах НРТ (рис. 4).

Таблица 5. Результаты анализа продуктов гидроконверсии, %

Цикл гидроконверсии	Продукт	Mo	V	Ni	Асфальтены
1	Гидрогенизат	0.044	0.023	0.0075	4.95
	Рисайкл*	0.098	0.045	0.016	10.8
2	Гидрогенизат	0.051	0.033	0.011	5.71
	Рисайкл	0.11	0.072	0.025	13.1
3	Гидрогенизат	0.047	0.037	0.013	7.23
	Рисайкл	0.11	0.089	0.03	16.8
4	Гидрогенизат	0.054	0.043	0.014	8.85
	Рисайкл	0.13	0.11	0.029	17.5

* Остаток вакуумной дистилляции гидрогенизата.

В термических процессах количество перешедших в кокс металлов возрастают пропорционально количеству кокса, образовавшегося при крекинге асфальтенов. По этой причине количество ванадия и никеля, перешедших в НРТ, зависят от выхода кокса. В первом и во втором циклах гидроконверсии степень перехода V и Ni в частицы катализатора не превышает 15% (табл. 6). Поскольку во всех опытах использовали одно и тоже сырье с одинаковым содержанием металлов, то содержания ванадия и никеля в НРТ слабо зависят от цикла гидроконверсии (табл. 6, рис. 4).

HAADF-STEM-исследование структуры частиц НРТ представлено на рис. 5. Приведенное на этом рисунке изображение карты распределения элементов и спектр локальной точки показывают совпадение расположения атомов молибдена и серы. Карта распределения атомов ванадия в большей степени совпадает с картами распределения элементов, входящих в состав кокса – углерода и азота (рис. 5), это позволяет предполо-

жить, что ванадий не вступают во взаимодействие с MoS_2 , а связывается с коксом.

Результаты опытов показывают, что в условиях эксперимента с увеличением образования кокса возрастает степень перехода ванадия и никеля в НРТ.

Влияние температуры на переход ванадия и никеля в частицы катализатора изучали в экспериментах с использованием MoS_2 , синтезированного *in situ*.

Эксперименты проводили следующим образом. В гудроне эмульгировали водный раствор ПМА при массовом соотношении гудрон : вода : ПМА = 98 : 1.82 : 0.18, что соответствовало содержанию молибдена 0.1 мас. % на сырье. Водный раствор эмульгировали с использованием роторно-кавитационного диспергатора при 80°C в течение 40 мин.

Эмульсию подвергали гидроконверсии на проточной установке с реактором, оборудованным перемешивающим устройством, при давлении водорода 7 МПа, объемной скорости 0.7 ч⁻¹, в интервале температур 350–430°C с рециркуляцией непревращенного остатка. В табл. 7–8 приведены результаты экспериментов.

С увеличением температуры растет конверсия смол и асфальтенов, сопровождающаяся увеличением выхода газа и содержания кокса (углерода) в частицах НРТ (табл. 7, 8), при этом наблюдается повышение размера частиц НРТ. Поскольку формирование кокса происходит в результате крекинга асфальтенов и смол, ассоциированные с молекулами асфальтенов и смол металлы переходят в кокс. Изменение состава кокса (НРТ) с увеличением температуры гидроконверсии обусловлено повышением конверсии смол и асфальтенов с образованием летучих компонентов, вследствие этого уменьшается отношение Н/С (табл. 8). В результате этого процесса содержания металлов в НРТ растут (рис. 6). Следует отметить, что с ростом температуры увеличиваются как выход кокса, так и содержание в нем металлов (рис. 7).

Таблица 6. Состав нерастворимой твердой фазы, выделенной из гидрогенизатов

Цикл гидроконверсии	1	2	3	4
Выход НРТ, %	0.52	0.85	1.83	2.52
Mo	8.84	5.13	2.41	1.79
V	0.53	0.58	0.64	0.63
Ni	0.19	0.18	0.2	0.23
C	69.1	76.3	82.3	83.4
H	5.09	5.37	4.73	5.81
S	8.43	6.87	4.86	4.21
N	2.13	1.98	2.1	2.3
O	5.69	5.57	2.76	1.63
Доля металлов в НРТ, % от содержания их в сырьевой смеси				
V	11.9	14.9	31.6	36.9
Ni	13.2	13.9	28.1	41.4

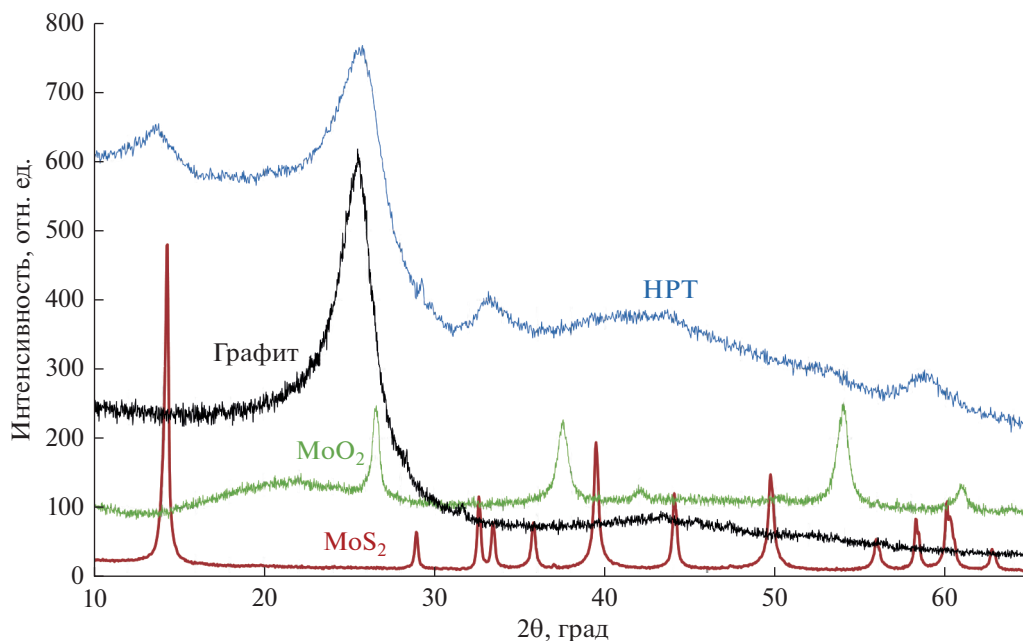


Рис. 2. Рентгенограмма НРТ, выделенного из гидрогенизата (1 цикл гидроконверсии).

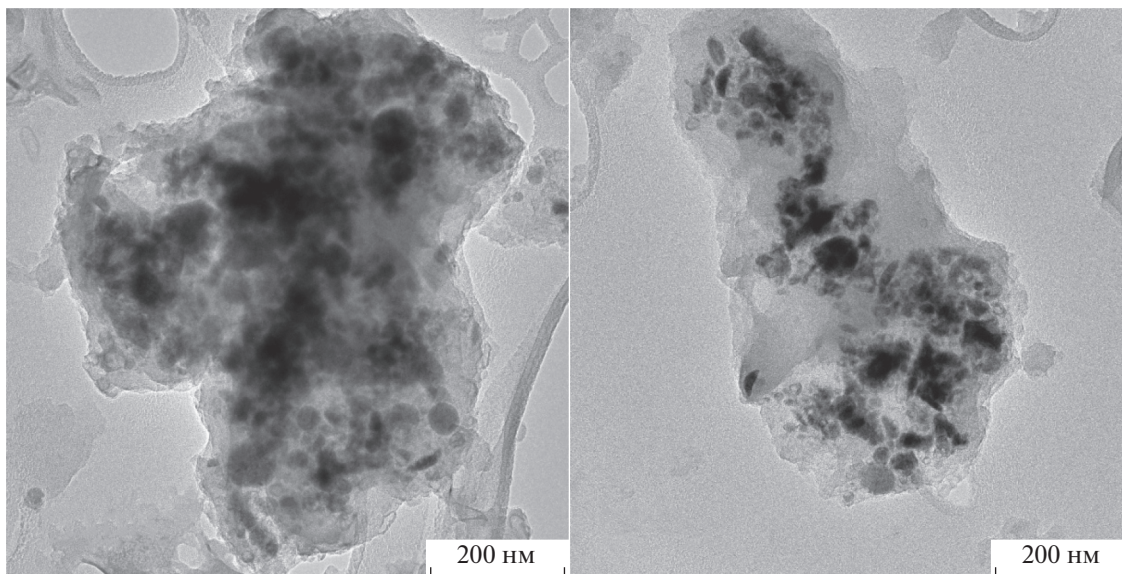


Рис. 3. Светлопольные изображения скоплений частиц катализатора в частицах кокса (1 цикл гидроконверсии).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что переход металлов, в т.ч. частиц катализатора, в НРТ происходит в результате процессов термической деструкции асфальтенов и смол, интенсивность которых определяется активностью катализатора, временем контакта и температурой гидроконверсии. Присутствующий в НРТ ванадий не входит в состав активной фазы катализатора. Учитывая высокую термическую устойчивость пор-

фириновых комплексов ванадия и никеля, можно предположить, что в условиях минимального образования продуктов уплотнения (кокса) металлы (V, Ni) преимущественно остаются в жидкой фазе и присутствуют в форме порфиринов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

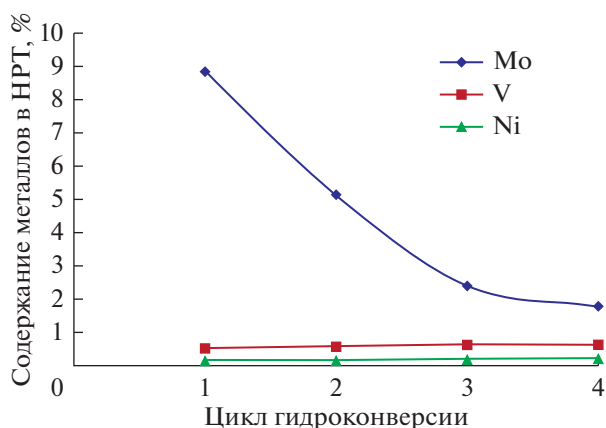


Рис. 4. Содержание металлов в НРТ в процессе гидроконверсии с рециркуляцией остатка.

Таблица 7. Гидроконверсия гудрона на установке с реактором смешения в присутствии синтезированной *in situ* суспензии наноразмерного катализатора

Температура в опыте, °C	350	380	405	415	425	430
Выход продуктов, мас. %						
Газ	—	—	0.87	1.66	4.27	4.65
НРТ	0.36	0.49	0.92	1,22	2,34	3,98
Гидрогенизат	—	—	98.21	97.12	93.39	91.37
Выход и состав фракций						
Плотность гидрогенизата (20°C), кг/м ³	997	992	981	957	949	922
Сера в гидрогенизате, мас. %	3.32	3.09	2.48	2.61	2.34	2.04
Выход фр. НК–180°C, мас. %	—	—	4.91	7.71	13.5	14.8
Иодное число, г I ₂ /100 г	—	—	47.5	49.1	52.1	55.6
Содержание серы, мас. %	—	—	1.11	0.95	0.79	0.65
Выход фр. 180–350°C, мас. %	—	—	10.6	18.1	22.1	25.4
Иодное число, г I ₂ /100 г	—	—	31.9	32.3	34.7	34.0
Содержание серы, мас. %	—	—	2.12	1.94	1.87	1.73
Выход фр. 350–500°C, мас. %	—	—	15.1	20.4	16.8	18.3
Содержание серы, мас. %	—	—	2.59	2.17	1.92	1.80
Выход фр. 500°C+, мас. %	—	—	67.6	50.9	41.0	32.9
Содержание серы, мас. %	—	—	3.23	3.01	2.76	2.62
Групповой состав, мас. %:						
парафино-нафтеновые УВ	—	—	22.7	23.2	26.3	27.4
ароматические УВ	—	—	50.1	48.3	44.5	44.1
смолы	—	—	20.3	21.4	21.9	20.7
асфальтены	—	—	6.9	7.1	7.3	7.8
Результаты гидроконверсии						
Конверсия асфальтенов, мас. %	—	—	27.1	43.5	53.2	59.9
Конверсия смол, мас. %	—	—	52.0	61.9	68.6	76.2
Выход кокса в составе НРТ, мас. %	0.21	0.33	0.78	1.1	2.2	3.82
Конверсия фр. 500°C+, мас. %	—	—	15.5	29.3	41.4	51.6
Выход фракции НК-500°C, мас. %	—	—	30.61	46.21	52.4	58.5

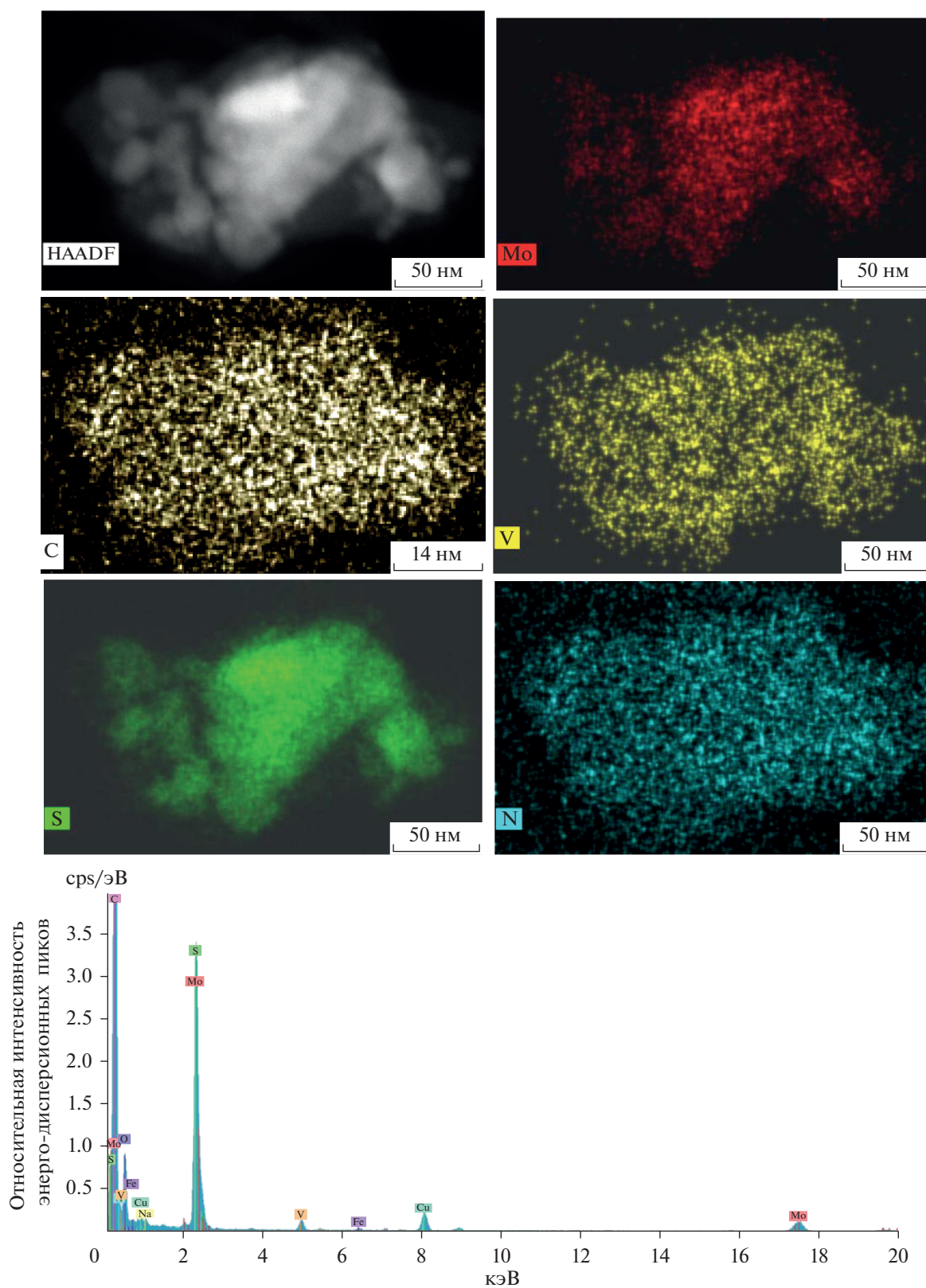
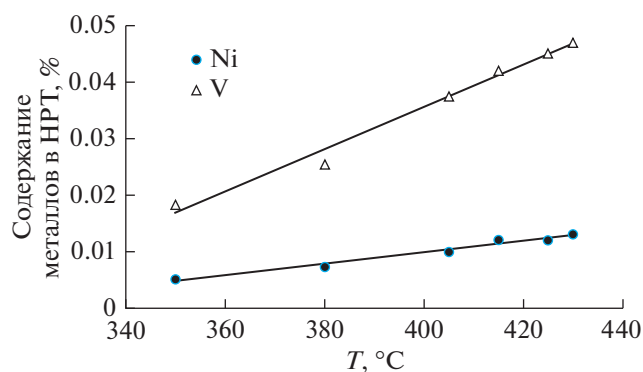
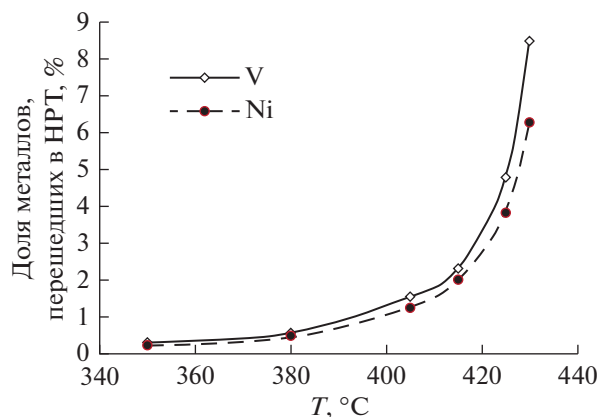


Рис. 5. HAADF-STEM-изображения, соответствующие карты распределения химических элементов и характерный спектр локальной точки на карте.

Таблица 8. Размеры и состав частиц НРТ в зависимости от температуры в реакторе

Температура в опыте, °C	350	380	405	415	425	430
Выход НРТ, мас. %	0.36	0.49	0.92	1.22	2.34	3.98
Средний размер частиц НРТ, нм	350	342	398	448	598	723
Элементный состав НРТ, мас. %						
N	0.35	0.94	1.89	2.43	2.43	2.5
C	48.6	57.4	72	76.7	79.8	81.5
H	4.31	4.11	4.55	4.49	4.58	4.4
S	11.9	9.82	6.32	5.21	4.09	4.06
O (расч.)	8.45	7.91	5.21	4.96	3.3	3.96
H/C, атомное	1.06	0.86	0.76	0.70	0.69	0.65
Mo	22.8	17.9	8.69	6.54	3.43	2.26
Ni	0.0061	0.0083	0.011	0.0141	0.016	0.014
V	0.018	0.0255	0.0375	0.042	0.045	0.047

**Рис. 6.** Изменение содержания ванадия и никеля в НРТ с ростом температуры гидроконверсии.**Рис. 7.** Влияние температуры на переход металлов в НРТ при гидроконверсии гудрона.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кадиев Хусаин Магамедович д.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Зекель Леонид Абрамович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-5367>

Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9964-4516>

Гюльмалиев Агаджан Мирза-оглы, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>

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>

Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6644-9287>

Магоматов Эльдар Элиевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3020-2618>

Кубрин Никита Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3639-1317>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kapustin N.O., Grushevenko D.A. // Rev. IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. № 67. P. 1. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018063>
2. Shaban S.A., Ahmed H.S., Menoufy M.F., Fathy Y. // Egyptian J. Petrol. 2013. V. 22. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2013.10.006>
3. Ancheyta J. Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling. New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. 326 p.
4. Maity S.K., Pérez V.H., Ancheyta J., Rana M.S. // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 636. <https://doi.org/10.1021/ef060495z>
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].

- <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>.
<https://doi.org/10.7868/S0028242114050062>
6. Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moscotti D., Pollesel P. // *J. Catal.* 2013. V. 308. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002>
 7. Manh T.N., Ngoc T.N., Joung M.C. // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. V. 43. P. 1.
<https://doi.org/10.1021/ef700253f>
 8. Angeles M.J., Leyva C., Ancheya J., Ramírez S. // *Catalysis Today*. 2014. V. 5. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
 9. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3 [*Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 6. P. 465.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>]
 10. Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. // *Catalysis Science & Technology*. 2013. № 3. P. 176.
<https://doi.org/10.1039/c2cy20448g>
 11. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х., Догова Е.С. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. P. 64 [*Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 7. P. 608.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117070039>
<https://doi.org/10.1134/S2414215817010038>
 12. Shuyi Zhang, Dong Liu, Wenan Deng, Guohe Que. // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. № 6. P. 3057.
<https://doi.org/10.1021/ef700253f>
 13. Dechaine G.P., Gray M.R. // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 2795.
<https://doi.org/10.1021/ef100173j>
 14. Chirinos J., Oropeza D., González J., Ranaudo M., Russo R.E. // *Energ. Fuels*. 2013. № 27. P. 2431.
<https://doi.org/10.1021/ef3020052>
 15. Caga I.T., Carnell I. D., Winterbottom J.M. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. V. 76. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00587-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00587-1)
 16. Ware R.A., Wei J. // *J. of Catalysis*. 1985. V. 93. № 1. P. 100.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90155-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90155-1)
 17. Ware R.A., Wei J. // *J. of Catalysis*. 1985. V. 93. № 1. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90157-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90157-5)
 18. Philip C.H., Carlos M., Scott E. // *Polyhedron*. 1986. V. 5. № 1–2. P. 237.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84916-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84916-5)
 19. Liu H., Fan S., Wang Z., Chen K., Guo A. // *Chemistry Select*. 2017. V. 2. P. 16139.
<https://doi.org/10.1002/slct.201601936>
 20. Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гольма-лиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 1.
 21. 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.
 22. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х. // Наногетерогенный катализ. 2018. Т. 3. № 1. С. 1 [*Petrol. Chemistry*. V. 58. № 7. P. 535.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>.
<https://doi.org/10.1134/S2414215818010045>