

УДК 665.658.2:542.973

## СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕРОВОДОРОДОМ, ОБРАЗУЮЩИМСЯ ПРИ ГИДРОКОНВЕРСИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Л. А. Зекель<sup>1</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>1</sup>, А. Е. Батов<sup>1</sup>, М. Я. Висалиев<sup>1</sup>, М. Х. Кадиева<sup>1</sup>, А. У. Дандаев<sup>1</sup>, Э. Э. Магомадов<sup>1</sup>, Н. А. Кубрин<sup>1</sup>, Х. М. Кадиев<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

После доработки 05.09.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Исследовано сульфидирование прекурсора дисперсного молибденового катализатора с размерами частиц 190–500 нм в процессе гидроконверсии остатка вакуумной дистилляции нефти (гудрона). Эксперименты выполнены на установке с автоклавным проточным реактором при давлении водорода 2.5 МПа, температуре 380–440°C, реакционное время 50–150 мин. Показано, что сульфидирование катализатора протекает в результате взаимодействия с сероводородом, образующимся при термической деструкции нефтяного сырья. Сульфидирование при температурах 380–400°C протекает с невысокой скоростью. При более высокой температуре гидроконверсии (420–440°C) растет концентрация сероводорода в газовой фазе, но из-за образования продуктов уплотнения, создающих диффузионный барьер для транспорта H<sub>2</sub>S к поверхности частиц катализатора, полностью перевести прекурсор катализатора в сульфидную форму не удастся. Для повышения степени сульфидирования целесообразно использовать сульфидирующие добавки, образующие сероводород в условиях гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

**Ключевые слова:** остаток вакуумной дистилляции нефти, гидроконверсия, дисперсный катализатор, сульфидирование

DOI: 10.56304/S2414215821020088

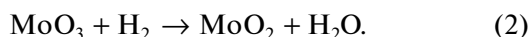
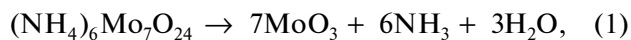
Одним из перспективных направлений переработки тяжелого нефтяного сырья (остатков дистилляции нефти, природных битумов) является гидроконверсия в присутствии суспензий наноразмерных частиц катализаторов [1]. В отличие от традиционных катализаторов гидрокрекинга, представляющих собой гранулы носителя с нанесенными частицами каталитически активных компонентов, находящихся в реакторе в неподвижном или псевдооживленном состоянии, суспензия наноразмерных частиц катализатора поступает в реактор совместно с сырьем и выходит из реактора совместно с жидкими продуктами гидрокрекинга. Из-за особенности гидроконверсии с использованием суспензий наноразмерных частиц катализаторов такие процессы выделены в особую группу – процессы гидроконверсии в суспензионной фазе [2]. Катализаторы, используемые в таких процессах, принято обозначать как “дисперсные”, что подчеркивает их отличие от традиционных катализаторов на носителях [3]. К настоящему времени исследованы каталитические свойства дисперсных катализаторов на основе

суспензий наноразмерных частиц сульфидов Mo, Ni, W, Co, Ru, Fe и др. элементов. Отмечается, что наибольшую каталитическую активность в реакциях гидроконверсии проявляют катализаторы на основе соединений молибдена [2].

Получение суспензий наноразмерных частиц катализаторов проводится непосредственно в сырье (*in situ*) из предварительно вводимых маслянистых водорастворимых прекурсоров – “процессы гидроконверсии в суспензионной фазе” [4]. Формирование каталитически активной сульфидной фазы дисперсных катализаторов (MoS<sub>2</sub>, NiS, CoS и т.д.) происходит в результате ряда последовательных процессов термохимического разложения исходного прекурсора и взаимодействия продуктов разложения с сульфидирующими реагентами [5]. При гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья с относительно высоким содержанием серы (2–6%) роль доноров серы могут выполнять серосодержащие компоненты сырья [6, 7].

Исходным соединением, используемым при синтезе эмульсионным методом дисперсного мо-

либденового катализатора, является парамолибдат аммония [1, 4]. При температуре выше 300°C происходит термическая деструкция парамолибдата аммония с образованием  $\text{MoO}_3$ . В атмосфере водорода возможно его дальнейшее восстановление до  $\text{MoO}_2$ :



Формирование сульфидной фазы катализатора может протекать по двум механизмам, как в результате взаимодействия продуктов термического разложения прекурсора с серосодержащими органическими компонентами сырья, так и в результате взаимодействия с компонентами газовой фазы – водородом и сероводородом, образующимся при термической деструкции сырья.

В нефти присутствуют серосодержащие соединения различных классов: тиолы, сульфиды, тиофен и его производные. С увеличением температуры кипения нефтяных фракций в них снижается доля тиолов и сульфидов и растет содержание органических соединений, включающих тиофеновую группу [8]. В высококипящих фракциях нефти основное количество серы присутствует в форме производных дибензотиофена: нафтоотиофенов, нафтобензотиофенов и др. соединений [9].

Данные о процессах взаимодействия оксида молибдена с серосодержащими компонентами нефти крайне ограничены. Исследовано взаимодействие  $\text{MoO}_3$  с дибензотиофеном в интервале температур 320–400°C в атмосфере водорода. В твердых продуктах реакции содержание серы не превышало 5%, а  $\text{MoS}_2$  обнаружен не был [10]. Данных о реакциях оксида молибдена с производными дибензотиофена, присутствующими в тяжелом нефтяном сырье, нет. Атом серы в молекулах производных дибензотиофена, содержащих алкильные группы, экранирован углеводородными фрагментами молекул, что существенно снижает вероятность взаимодействия атома серы с поверхностью катализатора. Этот факт подтверждается в экспериментальных исследованиях гидродесульфуризации алкилпроизводных дибензотиофена [11].

Термическая деструкция тяжелого нефтяного сырья сопровождается образованием сероводорода, что связано с низкой энергией разрыва связи C–S в молекулах серосодержащих соединений. Количество образующегося сероводорода зависит от состава сырья и условий термической обработки. При термическом крекинге остатков вакуумной дистилляции нефти в газ в форме сероводорода может переходить до 30% серы от ее количества в сырье [12].

Сероводород является одним из реагентов, используемых при сульфидировании традицион-

ных молибденсодержащих катализаторов гидроочистки [13]. Сульфидирование оксидов молибдена сероводородом протекает при температурах выше 200°C [14].

Основываясь на приведенных данных можно заключить, что сульфидирование прекурсоров дисперсных молибденовых катализаторов может протекать в атмосфере водорода в результате взаимодействия с сероводородом, образующимся при термической деструкции тяжелого нефтяного сырья.

Несмотря на многочисленные примеры использования серосодержащих компонентов тяжелого нефтяного сырья как доноров серы при сульфидировании прекурсора дисперсных катализаторов, закономерности протекающих при этом процессов недостаточно изучены. Цель работы – исследование формирования сульфидной фазы из водорастворимого молибденсодержащего прекурсора (парамолибдата аммония) в условиях гидроконверсии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали формирование сульфидной фазы дисперсного молибденового катализатора в процессе гидроконверсии вакуумного остатка дистилляции нефти (гудрона Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода) (табл. 1). Термогравиметрический анализ гудрона проводили в атмосфере аргона в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева 1 град/мин на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO. В качестве прекурсора использовали парамолибдат аммония (ч.д.а., АО “Химсинтез”). 20 г водного раствора, содержащего 2.73 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 17.27 г воды эмульгировали в 1 л разогретого до 80°C гудрона с использованием роторно-кавитационного диспергатора в течение 40 мин. Приготовленная эмульсия содержала 0.15 мас. % молибдена. Диаметры капель эмульсии составляли 0.6–1.0 мкм.

Исследования по сульфидированию прекурсора проводили в интервале 380–440°C при времени реакции 50–150 мин на пилотной установке гидроконверсии по методике, описанной ранее [15]. В реактор с определенной объемной скоростью непрерывно подавали разогретый водород и сырьевую эмульсию. Объемное соотношение  $\text{H}_2$  (нл) : гудрон (л) составляло 500. Условное время пребывания сырья в реакционной зоне (время реакции) рассчитывали как отношение объема реактора ( $V_R$ , см<sup>3</sup>) к объемному расходу гудрона ( $V_r$ , см<sup>3</sup>/мин). В некоторых экспериментах вводили дополнительно сульфидирующие добавки – тиомочевину (ч.д.а., Черкасский завод химических реактивов) в форме водного раствора (совместно с прекурсором), содержащего 19.8% тио-

мочевины, и элементную порошковую серу (ч.д.а., Черкасский завод химических реактивов), которую предварительно смешивали с гудроном.

Выходящий из реактора газ анализировали хроматографическим методом на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” (НПФ “Мета-Хром”). По данным анализов реакционный газ более чем на 80% состоял из непрореагировавшего водорода. Кроме водорода в газе определяли содержание углеводородов C1–C5 и H<sub>2</sub>S. Выход газа рассчитывали как отношение суммы масс (C1–C5) + H<sub>2</sub>S к массе сырья.

В жидких продуктах (гидрогенизатах) определяли содержание нерастворимых в толуоле твердых частиц. Размер капель эмульсии и твердых частиц определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии на анализаторе N5 Submicron Particle Size Analyzer (Beckman Coulter). Для определения фазового состава нерастворимых в толуоле твердых частиц использовали метод рентгеновского фазового анализа на приборе Rigaku Rotaflex RU-200. Элементный состав нерастворимых в толуоле частиц определяли рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform’X (Thermo Fisher Scientific).

Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере аргона в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева 1 град/мин на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO.

Для определения форм соединений серы в нерастворимых в толуоле частицах выполнена серия экспериментов без введения катализатора. Гидроконверсию без катализатора проводили при 380–440°C и времени реакции 100 мин. В выбранном интервале температур элементный состав продуктов уплотнения (кокса) изменялся незначительно, в частности, содержание серы с ростом температуры уменьшалось с 3.51 до 3.37%. Усредненный состав продуктов уплотнения соответствовал следующим значениям, %: C – 86.1; H – 5.04; S (S<sub>орг кокса</sub>) – 3.44; N – 2.27; O – 3.15 [по разности 100 – (C + H + S + N)].

В нерастворимых в толуоле твердых частицах, полученных в экспериментах каталитической гидроконверсии, сера входит в состав продуктов уплотнения (S<sub>орг</sub>) и молибденового катализатора (S<sub>Мо</sub>). Содержание S<sub>орг</sub> в нерастворимых в толуоле частицах будет пропорционально содержанию углерода в коксе (C<sub>уг</sub>) и его можно рассчитать по уравнению:

$$S_{\text{орг}} = (S_{\text{орг кокса}}/C_{\text{кокса}}) \times C_{\text{уг}}, \quad (3)$$

где C<sub>уг</sub> – содержание углерода в нерастворимых в толуоле частицах, %; S<sub>орг кокса</sub> и C<sub>кокса</sub> – содержание серы и углерода в коксе, полученном в условиях гидроконверсии без введения катализатора, 3.44 и 86.1% соответственно

**Таблица 1.** Состав и характеристики использованного в исследовании гудрона

Показатель	Значение
Плотность, при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	1028
Содержание серы, мас. %	3.39
Коксуемость, %	19.1
Фракционный состав, мас. %	
НК–180°C	–
180–350°C	–
350–500°C	7.5
>500°C	92.5
Парафино-нафтяные углеводороды	10.8
Ароматические углеводороды	54.1
Смолы	28.6
Асфальтены	6.6
Содержание металлов, %:	
– V	0.023
– Ni	0.0078

Содержание серы в нерастворимых в толуоле частицах, связанной с молибденом, определяли по уравнению:

$$S_{\text{Мо}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{орг}}, \quad (4)$$

где S<sub>общ</sub> – содержание серы (%) в нерастворимых в толуоле частицах по данным элементного анализа.

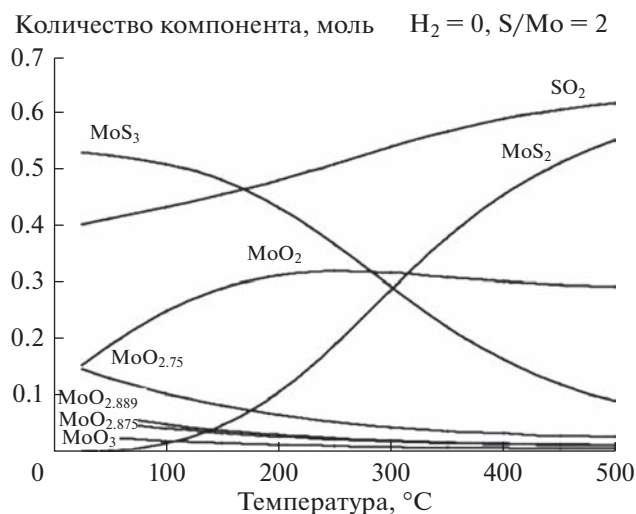
Содержание кокса (%) в нерастворимых в толуоле частицах (W) оценивали по уравнению:

$$W = C_{\text{уг}} \times 100 / C_{\text{кокса}}. \quad (5)$$

Для получения информации о формах молибдена использовали результаты расчетов содержания форм серы, выполненные по уравнениям (3) и (4). Для расчетов использовали данные элементного состава образцов нерастворимых в толуоле частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка компонентного состава продуктов, образующихся в системе MoO<sub>3</sub>–S–H<sub>2</sub> при различных значениях температуры, количеств серы и водорода, проведенная с помощью термодинамических расчетов, показала, что в отсутствие водорода и при недостатке серы, вступающей в реакцию сульфидирования (S/Mo ≤ 2 (атомн.)), в интервале температур 50–500°C в равновесном составе продуктов, помимо сульфидов, значительная доля молибдена присутствует в оксидных формах (рис. 1). При отношении S/Mo = 2 (атомн.) и отсутствии водорода в равновесном составе продуктов реакции с повышением темпера-



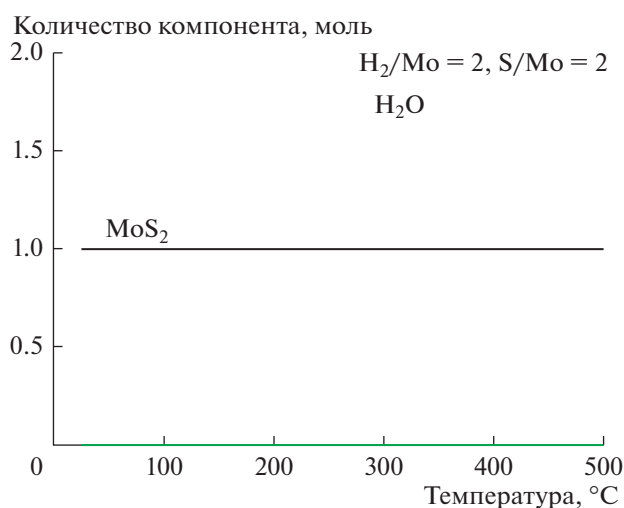
**Рис. 1.** Термодинамический анализ формирования каталитических фаз в условиях гидроконверсии без добавления водорода.

туры наблюдается рост содержания сульфидной формы молибдена и при температурах, превышающих 350°C, содержание сульфидной формы преобладает над содержанием оксидных форм молибдена. В восстановительной среде при соотношении S/Mo = 2 (атомн.) в присутствии достаточного количества газообразного водорода ( $H_2/Mo = 2$  (мольн.)) оксид молибдена переходит в  $MoS_2$  (рис. 2).

Термодинамические расчеты позволяют дать приближенную оценку направления реакций процесса сульфидирования, поскольку образование сероводорода, его растворение в жидкой фазе и сульфидирование прекурсора требует определенного времени, и в условиях эксперимента могут не достигать состояния равновесия.

Температура начала термической деструкции гудрона по данным термо-гравиметрического анализа составляет 360°C (рис. 3). Очевидно, что эту температуру можно рассматривать как температуру начала образования  $H_2S$  в результате деструкции серосодержащих компонентов сырья. Исходя из данных термогравиметрического анализа, температура экспериментов была выбрана в интервале 380–440°C.

Поскольку гидроконверсию проводят при температурах, которые ниже температуры начала кипения гудрона (табл. 1), то в процессе сульфидирования участвует сероводород, растворенный в жидкой фазе. Его концентрацию можно рассчитать, используя уравнение Генри. Значения констант Генри для условий гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья не установлены. Исходя из известных закономерностей поведения растворенных газов, можно предполагать, что с ростом

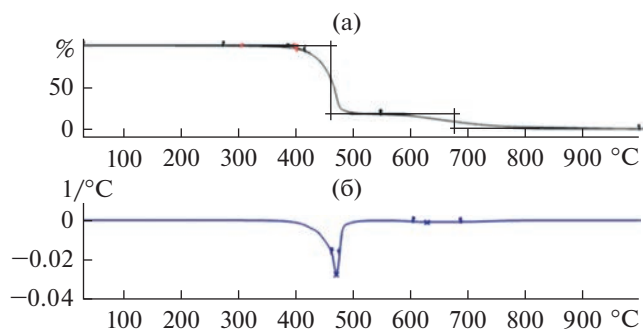


**Рис. 2.** Термодинамический анализ формирования каталитических фаз в условиях гидроконверсии в присутствии водорода.

парциального давления или при снижении температуры гидроконверсии содержание сероводорода в жидкой фазе будет расти [16].

С увеличением времени реакции от 50 до 150 мин при постоянной температуре и температуры от 380 до 440°C при постоянном времени реакции растут выход газа и содержание сероводорода в газе (табл. 2). Кроме того, увеличивается содержание нерастворимых в толуоле частиц, причем наиболее заметные изменения наблюдаются при температурах 400°C и выше (табл. 2).

На рентгенограммах образцов нерастворимых в толуоле частиц, выделенных из гидрогенизатов, полученных при 380 и 400°C, в диапазоне 14°–15°, 32°–40° и 50°–65° 2 $\theta$  присутствуют рефлексы, соответствующие сульфидной форме молибдена –  $MoS_2$  (рис. 4). С увеличением време-



**Рис. 3.** Результаты термогравиметрического анализа образца гудрона: а – зависимость массы навески от температуры; б – скорость изменения массы навески от температуры с установленным моментом наиболее быстрого изменения массы.

**Таблица 2.** Характеристики процесса формирования сульфидов молибдена из обратной эмульсии прекурсора в гудроне

Условия эксперимента													
Температура, °С	380				400						420	430	440
Время реакции, мин	150	100	75	50	150	100	75	50	50***	50****	100	100	100
Выход продуктов гидроконверсии													
Реакционный газ*, мас. %	1.27	<1	<1	<1	2.25	1.87	1.43	<1	1.65	1.42	2.06	2.16	2.40
Гидрогенизат + катализатор, мас. %	98.73	>99	>99	>99	97.75	98.13	98.57	>99	98.35	98.58	97.94	97.84	97.6
Содержание H <sub>2</sub> S в газовой фазе**, об. %	0.011	0.0067	0.0051	0.0034	0.046	0.032	0.024	0.017	0.27	0.25	0.64	0.88	1.16
Нерастворимые в толуоле, мас. %.	0.306	0.304	0.316	0.311	0.459	0.416	0.397	0.386	0.394	0.265	0.52	1.65	3.91

Примечание: давление водорода – 2.5 МПа, расход водорода – 500 нл на 1 л сырья, содержание молибдена в сырье – 0.15%.

\* Углеводороды C1–C5, H<sub>2</sub>S.

\*\* Газовая фаза: реакционный газ + непрореагировавший водород.

\*\*\* Добавка тиомочевины, S/Mo = 4 : 1 (атомн.).

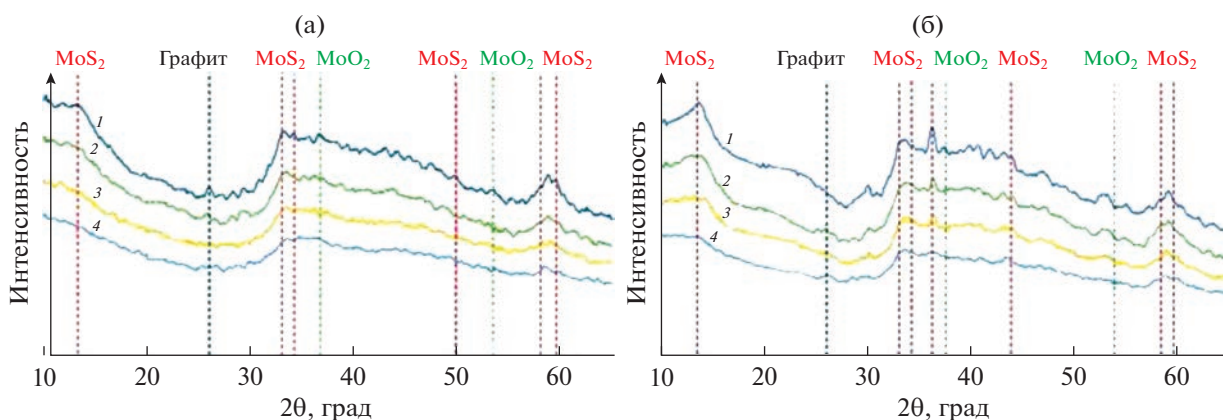
\*\*\*\* Добавка элементарной серы, S/Mo = 4 : 1 (атомн.).

ни реакции интенсивность этих рефлексов растет. Во всех образцах присутствует MoO<sub>2</sub>, характеризующийся слабыми рефлексами в области 26°–27°, 42°, 61° 2θ. При увеличении температуры растет интенсивность рефлексов, характерных для MoS<sub>2</sub>, и снижается интенсивность рефлексов, характерных для MoO<sub>2</sub> (рис. 5). На рентгенограммах образцов нерастворимых в толуоле частиц, полученных при 420–440°C, наблюдаются рефлексы, характерные для графитизированных продуктов уплотнения (рис. 5).

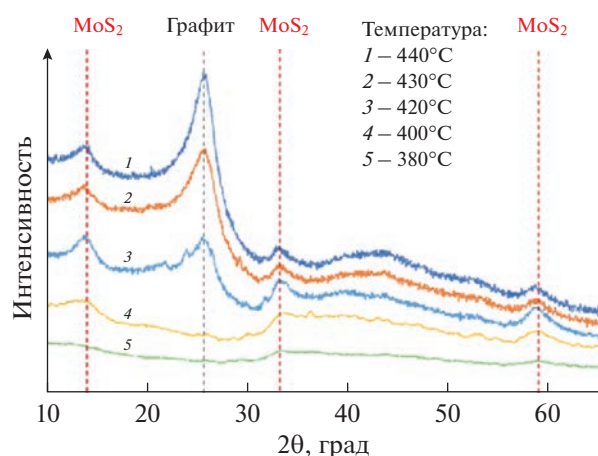
Отсутствие или недостаточная выраженность полос, характерных для графита и различных форм молибдена на рентгенограммах образцов, полученных при низких температурах и небольшом времени реакции, может быть связана, в том

числе, с возможностью образования рентгеноаморфных фаз, не идентифицируемых методом рентгеновского фазового анализа.

Увеличение времени реакции и температуры приводит к росту содержаний углерода и серы в образцах нерастворимых в толуоле частиц (табл. 3). Рост содержания серы в форме S<sub>Mo</sub> является следствием увеличения содержания сероводорода в водородсодержащем газе, присутствующем в реакторе. Рост содержания углерода и S<sub>орг</sub> обусловлен увеличением роли реакций термического крекинга, приводящих к образованию продуктов уплотнения (кокса). Рост содержания кокса в нерастворимых в толуоле частицах приводит к увеличению размера частиц твердой фазы (табл. 3).



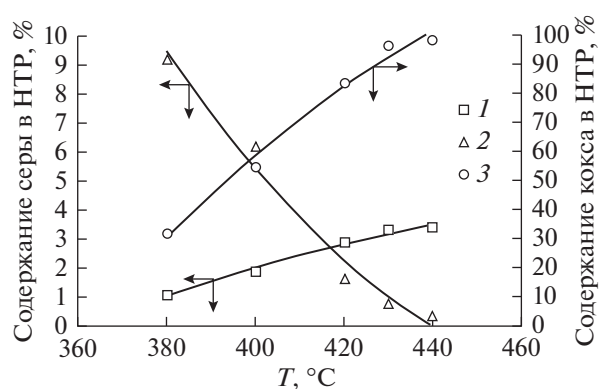
**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов нерастворимых в толуоле частиц, полученных при температуре 380 (а) и 400°C (б) при различном времени гидроконверсии (1 – 150; 2 – 100; 3 – 75; 4 – 50 мин).



**Рис. 5.** Рентгенограммы образцов нерастворимых в толуоле частиц, полученных при разных температурах гидроконверсии

С ростом температуры растет содержание органической серы  $S_{\text{орг}}$  и снижается содержание серы, связанной с молибденом  $S_{\text{Мо}}$ . Увеличение температуры при постоянном времени реакции приводит к существенному увеличению выхода кокса (рис. 6).

При температурах 380 и 400°C увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в газе приводит к росту соотношения  $S_{\text{Мо}}/\text{Мо}$  (рис. 7). Однако даже при максимальном времени реакции (150 мин) и температуре



**Рис. 6.** Зависимость содержания органической серы, сульфидной серы и кокса в нерастворимых в толуоле частицах (НТР) от температуры гидроконверсии, время реакции 100 мин. 1 –  $S_{\text{орг}}$ , 2 –  $S_{\text{Мо}}$ , 3 – кокс.

400°C атомное отношение  $S_{\text{Мо}}/\text{Мо}$  не превышает 1, т.е. не более 50% молибдена присутствует в форме  $\text{MoS}_2$ . С повышением температуры содержание сероводорода в газе растет, однако доля  $\text{MoS}_2$  в катализаторе заметно не увеличивается. Даже при температуре 440°C (1.16 об. %  $\text{H}_2\text{S}$  в газе) соотношение  $S_{\text{Мо}}/\text{Мо}$  в частицах катализатора не превышает 1. Очевидно, что из-за отложений большого количества кокса при высоких температурах частицы катализатора блокируются, и скорость сульфидирования снижается вследствие

**Таблица 3.** Состав нерастворимых в толуоле частиц, выделенных из гидрогенизатов

Температура в реакторе, °C	Время реакции, мин	Выход нерастворимых в толуоле частиц, %	Средний размер частиц, нм	Элементный состав, %								Содержание кокса, %
				Mo	C	H	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{орг}}$	$S_{\text{Мо}}$	N	O	
380	150	0.306	239	50.0	29.5	3.96	12.5	1.18	11.32	1.5	2.53	34.3
	100	0.304	241	53.2	27.5	3.54	10.3	1.1	9.19	1.53	3.95	31.9
	75	0.316	221	53.4	26.4	3.31	9.46	1.06	8.40	0.94	6.49	30.7
	50	0.311	193	54.9	20.1	2.52	8.85	0.80	8.05	1.25	12.3	23.3
400	150	0.459	201	26.4	49.6	7.52	9.78	1.98	7.80	1.77	4.89	57.6
	100	0.416	345	29.3	47.3	7.6	8.07	1.89	6.18	1.28	6.44	54.9
	75	0.397	306	32.5	45.5	8.02	7.68	1.82	5.86	1.25	5.05	52.8
	50	0.386	211	43.0	36.3	4.58	8.35	1.45	6.90	1.9	5.85	42.2
400	50*	0.394	199	41.9	27.1	2.79	25.0	1.08	23.9	1.14	2.11	31.5
400	50**	0.265	209	39.9	28.3	2.53	18.0	1.13	16.9	1.92	9.33	32.9
420	100	0.52	459	6.26	71.9	5.13	6.54	2.88	1.66	2.45	6.98	83.5
430	100	1.65	481	2.58	83	5	4.1	3.32	0.78	2.1	2.57	96.4
440	100	3.91	494	1.38	84.7	4.38	3.77	3.39	0.38	2.55	2.64	98.4

\* Добавка тиомочевины,  $S/\text{Mo} = 4 : 1$  (атомн.)

\*\* Добавка элементарной серы,  $S/\text{Mo} = 4 : 1$  (атомн.)



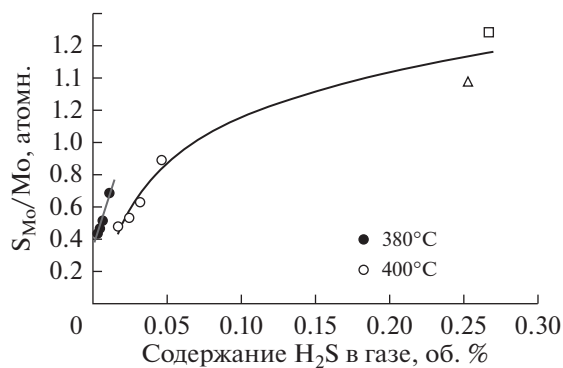


Рис. 7. Зависимость соотношения  $S_{Mo}/Mo$  в нерастворимых в толуоле частицах от содержания сероводорода в газе.

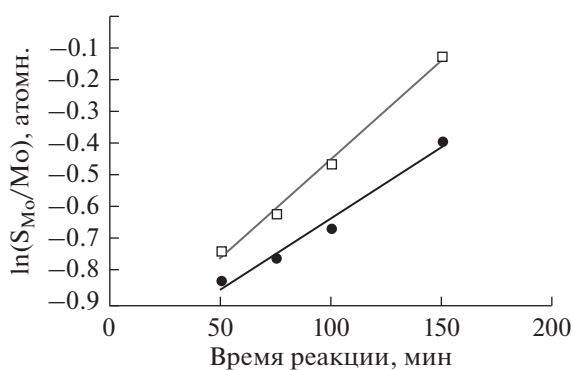


Рис. 8. Зависимость отношения  $S_{Mo}/Mo$  в частицах катализатора от времени реакции при гидроконверсии гудрона.

затруднения диффузии сероводорода к поверхности частиц катализатора.

Высокая степень сульфидирования прекурсора катализатора наблюдается в экспериментах с введением дополнительных сульфидирующих реагентов — тиомочевины и элементарной серы, хотя содержание сероводорода в газе этих опытов не превышает 0.27 об. % (табл. 2). В присутствии тиомочевины соотношение  $S_{Mo}/Mo$  составляет 1.71 (рис. 8), что соответствует 85%-ному содержанию молибдена в форме  $MoS_2$ . Наблюдаемый эффект сульфидирующих добавок обусловлен образованием сероводорода при температурах ниже температуры начала термической деструкции гудрона, т.е. в условиях отсутствия образования кокса, блокирующего частицы прекурсора катализатора. При температуре выше 200°C тиомочевина разлагается с образованием сероводорода [17]:



Газовая фаза реактора более чем на 80 об. % состоит из водорода. Элементарная сера взаимодействует с водородом при температуре 150–200°C.

Зависимости  $\ln(S_{Mo}/Mo)$  — время реакции при 380 и 400°C являются линейными, что свидетельствует о том, что реакция сульфидирования дисперсного молибденового катализатора серой сырья является реакцией первого порядка (рис. 8). Константы скорости реакции сульфидирования дисперсных оксидов молибдена серой гудрона (через стадию формирования  $H_2S$ ) при 380 и 400°C соответственно составляют 0.0044 и 0.0062 мин<sup>-1</sup>. Энергия активации процесса, рассчитанная по кинетическим данным, составляет 62.6 кДж/моль. Исходя из полученных данных для достижения в составе катализатора атомного соотношения  $S/Mo = 2$  требуется более 4 ч.

Таким образом, сульфидирование дисперсных оксидов молибдена в процессе гидроконверсии происходит путем взаимодействия с сероводородом, образующимся в результате термической деструкции серосодержащих компонентов нефтяного сырья. Согласно данным термодинамических расчетов при недостаточном количестве серы значительная доля молибдена присутствует в форме диоксида. При  $S/Mo = 2$  в отсутствие водорода в продуктах реакции также обнаруживается  $MoO_2$ . Для повышения степени сульфидирования целесообразно использовать сульфидирующие добавки, образующие сероводород при температурах ниже температуры термической деструкции тяжелого нефтяного сырья. Только при достаточном количестве водорода ( $H_2/Mo \geq 2$  (мольн.)) и атомном соотношении  $S/Mo$ , равном или большем 2, оксиды молибдена могут в основном переходить в  $MoS_2$ .

Исследования показали, что сульфидирование продуктов разложения парамолибдата аммония (суспензии частиц оксидов молибдена) сероводородом, образующимся в условиях гидроконверсии при термической деструкции серосодержащих компонентов гудрона, зависит от температуры, времени реакции и содержания сероводорода. При температурах 380–400°C сульфидирование протекает довольно медленно. При более высокой температуре (420–440°C) из-за повышения образования кокса, блокирующего частицы прекурсора катализатора, скорость сульфидирования остается низкой вследствие затруднения диффузии сероводорода к поверхности частиц катализатора.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ВКЛАД АВТОРОВ

Л.А. Зекель – анализ и обработка результатов исследований, расчет кинетических показателей сульфидирования, написание статьи; А.М. Гюльмалиев – термодинамический анализ поведения компонентов в системе  $\text{MoO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S}$  с учетом условий гидроконверсии; А.Е. Батов – эксперименты на установке гидроконверсии, хроматографический анализ газа; М.Я. Висалиев – выделение нерастворимых в толуоле частиц из гидрогенизаторов. Рентгено-флуоресцентное определение содержаний металлов в гудроне и нерастворимых в толуоле частиц; М.Х. Кадиева – исследование состава гудрона, жидких и твердых продуктов гидроконверсии (элементный состав, термогравиметрический анализ и др.); А.У. Дандаев – эксперименты каталитической гидроконверсии гудрона, рентгеновский фазовый анализ образцов образцов нерастворимых в толуоле частиц; Э.Э. Магомадов – исследование гидроконверсии гудрона без катализатора; Н.А. Кубрин – определение среднего размера нерастворимых в толуоле частиц; Х.М. Кадиев – разработка плана исследований, анализ результатов, написание статьи.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, 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>

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

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

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

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tye Ch. Th.* Catalysts for hydroprocessing of heavy oils and petroleum residues / in *Processing of heavy crude oils* // IntechOpen. 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89451>
2. *Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R.* Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // *Processes*. 2021. V. 9. № 500. P. 2–20. <https://doi.org/10.3390/pr9030500>
3. *Zhou Z.Y., Zhao Y.S., Zhang X., Liu K., Zhang T., Yao Y., Liu B., Yu S.L., Tan Q.F., Liu Y.D., Liu C.* The study of dispersed catalyst on upgrading of unconventional oil // *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* 2018. V. 188. ID 012073. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/188/1/012073>
4. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.* Синтез и свойства наноразмерных систем в качестве катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. [*Khadzhiyev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh.* Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. № 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062>
5. *Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Mosconi D., Pollesel P.* Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: developments and perspectives // *J. Catal.* 2013. № 308. P. 189–200 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002>
6. *Alvarez P., Browning B., Lacroix M., Jansen T., Leclerc E., Geantet Ch., Tayakout-Fayolle M.* Impact of unconverted residue recycling on slurry-phase hydroconversion performance in a continuous microscale pilot unit // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 4. P. 4183–4193. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04519>
7. *Jeon S.G., Na J.-G., Ko Ch. H., Yi K.B., Rho N.S., Park S.B.* Preparation and application of an oil-soluble CoMo bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 4256–4260. <https://doi.org/10.1021/ef200703t>
8. *Javadli R., de Klerk A.* Desulfurization of heavy oil // *Appl. Petrochem. Res.* 2012. № 1. P. 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
9. *Al-Rabiah H., Al-Ostad L., Al-Shamary T., Al-Hendi A., Al-Henayyan H., Khazemi R.* Sulfur speciation of Kuwaiti crude oils fractions using two-dimensional gas chromatography // *Arabian J. Chem.* 2020. V. 13. № 2. P. 3615–3623. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2019.11.007>
10. *Heidarinasab A., Soltanieh M., Ardjmand M., Ahmadpanahi H., Bahmani M.* Comparison of Mo/MgO and Mo/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: impact of support on the structure and dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction pathways // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 13. P. 1065–1076. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0949-8>
11. *Bataille F., Lemberton J.-L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M., Kasztelan S.* Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism // *J. Catal.* 2000. V. 191. № 2. P. 409–422. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2790>
12. *Humaidan F., Hauser A., Rabiah H., Lababidi H., Bouresl R.* Studies on thermal cracking behavior of vacuum residues in Eureka process // *Fuel*. 2013. V. 109.



- P. 635–646.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.036>
13. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials // *C. R. Chimie*. 2008. V. 11. P. 159–182.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.04.009>
14. De Jong A.M., Borg H.J., Jzendoom L.J., Soudant F.M., de Beer V.H.J., van Veen J. A.R., Niemantsverdriet J.W. Sulfidation mechanism of molybdenum catalysts supported on a SiO<sub>2</sub>/Si(100) model support studied by surface spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 24. P. 6477–6483.  
<https://doi.org/10.1021/j100126a024>
15. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е. Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магомадов Э.Э., Кубрин Н.А. Влияние условий гидроконверсии на состав и свойства формирующегося *in situ* ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 1–10. [*Kadiev Kh.M., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh., Gyu'l'maliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Dandaev A.U., Magomadov E.E., Kubrin N.A.* Effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine mo-containing catalyst formed *in situ* // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 10. P. 1154–1163.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>  
<https://doi.org/10.1134/S2414215820020057>
16. Pliuta M.C., Larachi F. Review solubility of total reduced sulfurs (hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide) in liquids // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. № 1. P. 2–19.  
<https://doi.org/10.1021/je060263u>
17. Wang Z. D., Yoshida M., George B. Theoretical study on the thermal decomposition of thiourea // *Comput. Theor. Chem.* 2013. № 1017. P. 91–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.05.007>