

УДК: 542.973, 544.478

ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИИ МОДЕЛЬНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ДИСПЕРСНЫХ Ni–Mo-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В УСЛОВИЯХ КОНВЕРСИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

© 2025 г. Е. А. Мустакимова^{1,*}, Е. Н. Майфет¹, Е. С. Абрамов², Г. О. Засыпалов²,
А. Л. Максимов³, А. В. Вутолкина^{1,**}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
г. Москва, 119991 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

³ Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 199991 Россия

* E-mail: ekaterina.izergina@chemistry.msu.ru; ** E-mail: annavutolкина@mail.ru

Поступила в редакцию 29.09.2025

После доработки 20.10.2025

Принята к публикации 01.11.2025

В работе проведено исследование состава газообразных продуктов, образующихся при гидрооблагораживании модельного сырья, содержащего бензотиофен и 2-метилнафталин, с использованием ненанесенных (дисперсных) Ni–Mo-сульфидных катализаторов, в условиях конверсии водяного газа — взаимодействия монооксида углерода и воды. Изучено влияние условий конверсии водяного газа ($T = 340\text{--}400^\circ\text{C}$, $P = 5$ МПа (при 25°C), $t = 4\text{--}10$ ч) на степень превращения индивидуальных компонентов сырья и состав газообразных продуктов. Установлено, что в условиях процесса обеспечивается *in situ* генерация водорода (содержание H_2 25–30 об.%), а также образование углеводородных газов — продуктов метанирования и гидрирования CO и CO_2 (содержание CH_4 — до 50 об.%, содержание углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ 23–30 об.%). Для модельного сырья с эквимолярным соотношением компонентов показано, что при температуре 360–380°C и давлении CO 5 МПа (при 25°C) при содержании воды в системе 10 мас.% конверсия 2-метилнафталина за 8–10 ч не превышает 30–34%, в то время как для бензотиофена степень превращения достигает 100% уже за 4 ч.

Ключевые слова: 2-метилнафталин; бензотиофен; Ni–Mo-сульфидные катализаторы; ненанесенные катализаторы; конверсия водяного газа; метанирование; гидрирование монооксида углерода; гидрирование углекислого газа; гидродесульфуризация; ароматические соединения

DOI: 10.56304/S241421582502008X; EDN: SDBZSL

Одновременный рост энергопотребления и истощение запасов природных ресурсов приводит к необходимости вовлечения в переработку тяжелых высокосернистых нефтей и нефтяных остатков — сырья с повышенным содержанием полиароматических, в том числе гетероатомных соединений [1, 2]. Помимо сложностей с транспортировкой, обусловленной высокой вязкостью такого сырья, его переработка в товарные продукты, отвечающие требованиям современных экологических стандартов, предполагает ужесточение условий процесса, что приводит к росту капитальных затрат [1, 3, 4].

Для решения проблем, связанных с высокой вязкостью и низкой подвижностью тяжелых нефтей

при их добыче, предложена технология каталитического акватермолиза, предполагающая закачку воды с диспергированным катализатором (или его предшественником) в пласт в условиях высоких температур и давления [5, 6]. Это технологическое решение позволяет не только интенсифицировать нефтеотдачу пласта, но и уменьшить содержание асфальто-смолистых агрегатов и гетероатомных соединений за счет реакций термолиза и/или гидрогенолиза связей C–C, C–O, C–N, C–S, обеспечивающих образование более низкомолекулярных компонентов.

В качестве катализаторов акватермолиза при добыче тяжелого сырья используют ненанесенные

(дисперсные) системы на основе соединений переходных металлов: Co, Ni, Fe, Mo, W [7–9]. Активный компонент катализаторов формируется *in situ* при разложении нефте- или водорастворимых предшественников, диспергированных в объеме реакционной среды в условиях высоких температур.

Акватермолиз обеспечивает деструкцию высокомолекулярных структур, однако не приводит к насыщению связей в полициклических ароматических соединениях и гидрированию гетероатомных компонентов [5, 6]. Кроме того, на стадии отделения воды от органической части могут возникать дополнительные сложности, связанные с тем, что содержащиеся в нефти полиароматические структуры образуют с переходными металлами комплексные соединения, которые стабилизируют эмульсию типа вода-в-масле. В связи с этим, этап обезвоживания как стадия первичной переработки нефти становится дорогостоящим и ресурсозатратным процессом, что снижает экономическую привлекательность акватермолиза как метода предварительной очистки.

Проблема отделения воды может быть частично решена за счет осуществления акватермолиза в условиях конверсии водяного газа — взаимодействия воды с монооксидом углерода с образованием водорода и углекислого газа. Такой подход позволит исключить стадию обезвоживания нефти и использовать воду как источник водорода, необходимого для гидрогенолиза связей углерод-гетероатом и насыщению кратных, в том числе ароматических, связей при облагораживании обводненного сырья [10]. Существенно, что высокую активность в конверсии водяного газа проявляют катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, которые являются основными компонентами катализаторов гидроочистки [11]. Это позволяет рассматривать такие системы для «оперот»-процесса генерации водорода *in situ* из воды по реакции водяного газа с последующим его вовлечением в гидропревращение ароматических и гетероатомных компонентов нефтяного сырья.

В работах [12, 13] было установлено, что среди всех систем на основе переходных металлов наибольшую активность в превращении ароматических и гетероатомных соединений в условиях конверсии водяного газа проявляют Ni–Mo-сульфидные катализаторы, диспергированные в реакционной среде. Доказательством образования водорода в ходе конверсии водяного газа и его последующего вовлечения в гидрирование модельных компонентов служит распределение продуктов реакции. Так, например, в работе [14] при температуре 360–380°C и давлении CO 5 МПа при содержании воды в системе 10 мас.% конверсия 2-метилнафталина в тетралины

за 6–10 ч составила 33–34%, а степень превращения бензотиофена достигала 100% при селективности по этилбензолу 100%. Вместе с тем, несмотря на детальное исследование особенностей процесса и закономерностей каталитической трансформации модельного сырья, в работах не уделено внимание составу газообразных продуктов и не проведена оценка эффективности генерации водорода *in situ* в зависимости от условий. В то же время, знания о составе газообразных продуктов могли бы дать ответ на вопрос о причинах того, почему гидрирование нафталина «останавливается» на тетралинах, а основным продуктом гидропревращения бензотиофена является этилбензол.

Цель работы состоит в исследовании состава газообразных продуктов, образующихся в ходе гидропревращения ароматических и сераорганических соединений с использованием ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора, для определения эффективности генерации водорода *in situ* и сопутствующих реакций в газовой фазе в условиях конверсии водяного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали следующие вещества: 2-метилнафталин C₁₀H₁₁ (2-MH) (97%, Sigma-Aldrich), бензотиофен C₈H₆S (БТ) (98%, Sigma-Aldrich), пентадекан C₁₅H₃₂ (ч., Реахим), толуол C₇H₈ (х. ч., Химмед), нафтенат никеля C₂₂H₁₄NiO₄ (Ni 12%, Alfa Aesar), гексакарбонил молибдена Mo(CO)₆ (98%, Sigma-Aldrich), сера элементарная (х. ч., Химреактив).

Каталитические эксперименты проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа объемом 50 мл при перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой (скорость перемешивания 600–700 об./мин). Температуру автоклава поддерживали с помощью электропечи сопротивления, снабженной контроллером температуры и термосопротивлением.

Формирование частиц активного компонента ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора происходило *in situ* в реакционной среде в ходе высокотемпературного разложения — сульфидирования нефтерастворимых предшественников — нафтената никеля и гексакарбонила молибдена. В качестве источника сульфидирующего агента использовали элементную серу. Модельное сырье представляло собой эквимолярную смесь 2-метилнафталина и бензотиофена в толуоле или пентадекане, массовая доля субстрата 10%. Массу прекурсоров рассчитывали таким образом, чтобы молярное соотношение Mo : субстрат составляло 1 : 65, Ni : Mo = 1 : 3,

а S : (Mo+Ni) = 25 : 1. Выбор соотношения Mo и Ni обусловлен результатами, полученными в предыдущих работах, и предварительными экспериментами по оценке каталитических свойств биметаллических систем различного состава в гидрировании ароматических соединений в условиях конверсии водяного газа. Избыток предшественника сульфидирующего агента — элементарной серы — необходим для сохранения активности катализатора при контакте с водой в реакционной среде. Состав газообразных продуктов конверсии водяного газа (эффективность образования водорода *in situ*) в зависимости от условий изучали для экспериментов как в среде растворителя, так и с добавлением модельного сырья с целью оценки активности катализаторов в гидропревращении 2-метилнафталина и бензотиофена.

Стандартный эксперимент представлял собой следующую последовательность действий. В автоклав помещали раствор субстрата 2-МН и БТ в толуоле или пентадекане (~2 мл), добавляли расчетное количество гексакарбонила молибдена, элементарной серы ($\omega(S) = 1.3$ мас.%) и растворенный в толуоле/пентадекане (~2 мл) нафтенат никеля, после чего приливали дистиллированную воду (10 мас.%). Реактор герметизировали, вакуумировали и заполняли монооксидом углерода до давления 5 МПа (при 25°C). Оценку активности систем в конверсии водяного газа и гидропревращении модельного сырья проводили в температурном интервале 360–400°C при интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение заданного времени (4–10 ч), которое отсчитывали с момента достижения установленной температуры в нижней части реактора. По истечении времени автоклав охлаждали до комнатной температуры, газообразные продукты анализировали в режиме реального времени. Затем сбрасывали остаточное давление, реактор разгерметизировали, жидкие продукты реакции отделяли от катализатора декантацией с последующим центрифугированием.

Катализатор промывали несколько раз толуолом, а затем *n*-гексаном. Морфологию и состав частиц активного компонента катализатора изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рентгенограммах образца наблюдались рефлексы, относящиеся к фазам MoS₂, NiMoS, NiS. О промотировании дисульфида молибдена никелем свидетельствовало смещение максимума 2 θ при 14° в область малых углов 13.8°, происходящее по причине увеличения межслоевого расстояния MoS₂ примерно до 6.5–6.7 Å и уменьшения компланарности сульфидных слоев, что также подтверждалось

данными ПЭМ. На микрографиях ПЭМ отчетливо видны темные нитевидные частицы с межплоскостными расстояниями 0.62–0.65 нм, относящиеся к базальной плоскости MoS₂.

По данным РФЭС были рассчитаны поверхностные концентрации элементов и показано, что эффективное содержание Mo в MoS₂-фазе достигает 42.8%, а атомное соотношение Mo : Ni на поверхности катализатора составляет 0.2. Результаты исследования физико-химических свойств катализатора и детальное описание состава и структуры сульфидных частиц представлено в работе [14].

Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на 4-канальном приборе Хромос ГХ-1000 (Россия) с тремя проточными детекторами по теплопроводности (ДТП) и тремя насадочными хроматографическими колонками: CaA5A 60/80 (4М), Hayesep R 80/100 (2.5 М) и NaX 13X 60/80 (2 М) для разделения неуглеводородных газов. Хроматограф снабжен пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой ValcoPLOT VP-Alumina Na₂SO₄ (50 М × 0.53 мм × 10 мкм) для разделения углеводородных газов C₁–C₅. Температура колонок: 60–160°C, испарителей — 120°C, детекторов — 180°C.

Объемные доли газообразных продуктов (C_i, об.%) рассчитывали методом внешнего стандарта с учетом поправочных коэффициентов, полученных на основании корреляционных зависимостей площади пика от концентрации отдельных компонентов поверочной смеси газов различного состава (ГСО 10541-2014, ГСО 10542-2014, ООО «Мониторинг») при калибровке детектора по теплопроводности (метод абсолютной градуировки):

$$C_i = \frac{K_i S_i}{V}, \quad (1)$$

где K_i — градуировочный коэффициент, рассчитанный как отношение площади пика к известному количеству вещества в пробе, S_i — площадь пика, V — приведенный объем.

Жидкие продукты реакции анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл-Люкс 4000 (ООО «Мета-Хром», Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Petrocol TM (Supelco) 0.25 мм × 50 м с жидкой неподвижной фазой (полидиметилсилоксан) и программируемым нагревом. Обработку хроматограмм проводили с использованием программного обеспечения NetChrom. Конверсию модельного сырья (2-метилнафталин, бензотиофен) и селективность по продуктам рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum S_{\text{п}}}{S_{\text{с}} + \sum S_{\text{п}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\text{Селективность} = \frac{S_{\text{п}}}{\sum S_{\text{п}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $S_{\text{п}}$ — площадь пика продукта, %; $S_{\text{с}}$ — площадь пика субстрата, %; $\sum S_{\text{п}}$ — сумма площадей пиков продуктов, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно из литературы, в условиях конверсии водяного газа, когда в системе одновременно присутствуют CO , H_2O , CO_2 и H_2 , целевой реакции сдвига фаз вода–газ могут сопутствовать реакции с участием водорода — метанирование и/или гидрирование CO и/или CO_2 , приводящие к образованию углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$, процесс Фишера–Тропша, продуктами которого являются низшие спирты [15]. На рис. 1 приведена схема возможных превращений газообразных компонентов, присутствующих в реакционной смеси в условиях конверсии водяного газа. Согласно термодинамическим расчетам, все приведенные на схеме реакции экзотермические и обратимы. При этом, метанирование CO или CO_2 ($\Delta_r H^0 = -206$ кДж/моль и $\Delta_r H^0 = -164.9$ кДж/моль соответственно) являются более предпочтительными, чем конверсия водяного газа ($\Delta_r H^0 = -41.2$ кДж/моль). Таким образом, водород, образующийся в ходе конверсии водяного газа, помимо целевого процесса гидрирования может расходоваться на образование метана, углеводородных газов $\text{C}_3\text{--C}_4$ и метанола.

Кроме того, скорость реакции метанирования в системе $\text{CO--H}_2\text{--CO}_2$ выше, чем в системе CO--H_2 [16]. Иными словами, увеличение содержания углекислого газа, образующегося в результате конверсии водяного газа, благоприятствует взаимодействию CO и CO_2 с водородом, что может негативно сказываться на гидрировании ароматических и сераорганических соединений.

Авторы работы [17] сообщают, что катализаторы на основе сульфидов переходных металлов активны не только в конверсии водяного газа, но и в реакциях метанирования и гидрирования как CO , так и CO_2 , процессе Фишера–Тропша, причем молярное соотношение S/C напрямую влияет на образование метана. Также установлено, что низкое соотношение S/C благоприятствует реакции метанирования [17].

Согласно результатам проведенных исследований, в условиях конверсии водяного газа ($T = 360^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч, $P_{\text{CO}} = 5$ МПа, при 25°C) при содержании воды 10 мас.% без добавления предшественников металлов, но в присутствии серы (1.4 мас.%, молярное отношение $\text{S/C} \sim 0.02$) доля водорода и углекислого газа в газообразных продуктах реакции составляет 23 об.% и 32 об.% соответственно; в состав же углеводородных газов входит преимущественно метан (20 об.%), в то время как на долю углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_3$ приходится 25 об.%, среди которых 16 об.% пропана и пропилена (рис. 2).

В присутствии Ni-Mo-сульфидного катализатора, активный компонент которого формируется *in situ* при разложении нефтерастворимых предшественников в водно-масляной эмульсии, содержащей серу, вне зависимости от природы растворителя объемная доля водорода в тех же условиях достигает

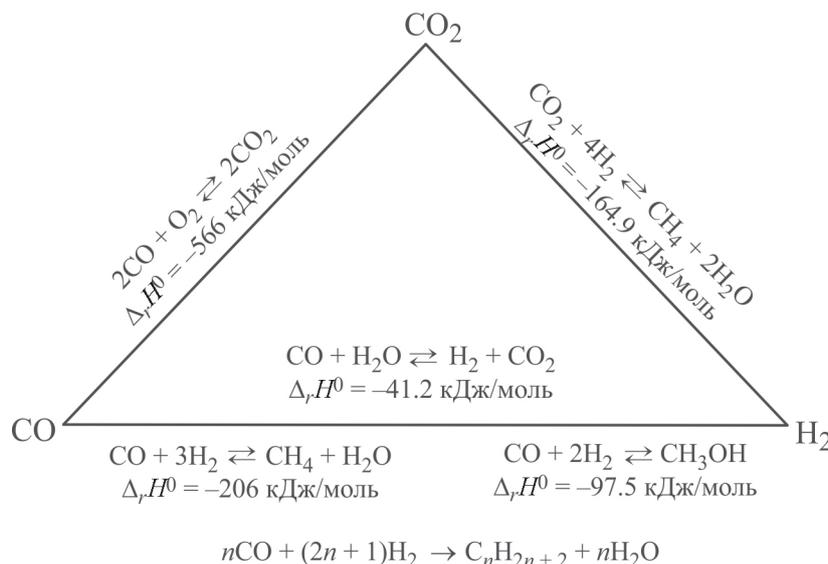


Рис. 1. Реакции с участием CO , H_2O , CO_2 и H_2 в условиях конверсии водяного газа.

32%. В сравнении с результатами экспериментов по оценке влияния серы, содержание метана резко снижается до 6 об.%, а доля углеводородных газов практически не меняется — 25 об.%, при этом 17 об.% приходится на пропан. Кроме того, в продуктах реакции обнаружены газы C₄ как линейного, так и *изо*-строения, а их содержание не превышает 2 об.% (рис. 2).

Реакция сдвига фаз вода–газ предполагает эквимолярное соотношение монооксида углерода и воды [11, 18]. Также из литературы известны [19] примеры осуществления процесса при мольном соотношении H₂O/CO > 1. Однако, в более ранних работах по гидропревращению ароматических и сераорганических соединений в условиях конверсии водяного газа с использованием ненанесенных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов показано, что высокое содержание воды в системе негативно сказывается на степени превращения модельных компонентов. Причиной этому может быть дезактивация катализатора при контакте с водой в условиях высоких температур [20]. Вместе с тем наибольшая конверсия модельного сырья достигается в условиях избытка монооксида углерода (мольное отношение

CO : H₂O > 1), обеспечиваемого не за счет изменения давления, а за счет снижения содержания воды [14, 20, 21]. Несмотря на то, что в условиях эксперимента мольное соотношение CO : H₂O составляет 3 : 1, монооксид углерода в продуктах реакции не обнаружен, что доказывает его участие в побочных реакциях метанирования и гидрирования. Кроме того, CO может взаимодействовать с серой или сероводородом, например с образованием COS [22], однако подобные соединения в продуктах реакции не были обнаружены.

Оценку эффективности процесса гидрирования водородом, образующимся *in situ* в ходе конверсии водяного газа, на ненасыщенных Ni–Mo-сульфидных катализаторах проводили с использованием в качестве модельного сырья эквимолярной смеси 2-метилнафталина (2-МН) и бензотиофена (БТ) в толуоле. Добавление 2-МН и БТ в реакционную систему приводит к снижению объемной доли водорода до 27 об.% при конверсии 2-МН и БТ 13% и 68% соответственно (рис. 3).

Согласно результатам ГЖХ, основными продуктами превращения 2-метилнафталина были тетралины; при этом соотношение 2- и 6-метилтетралинов

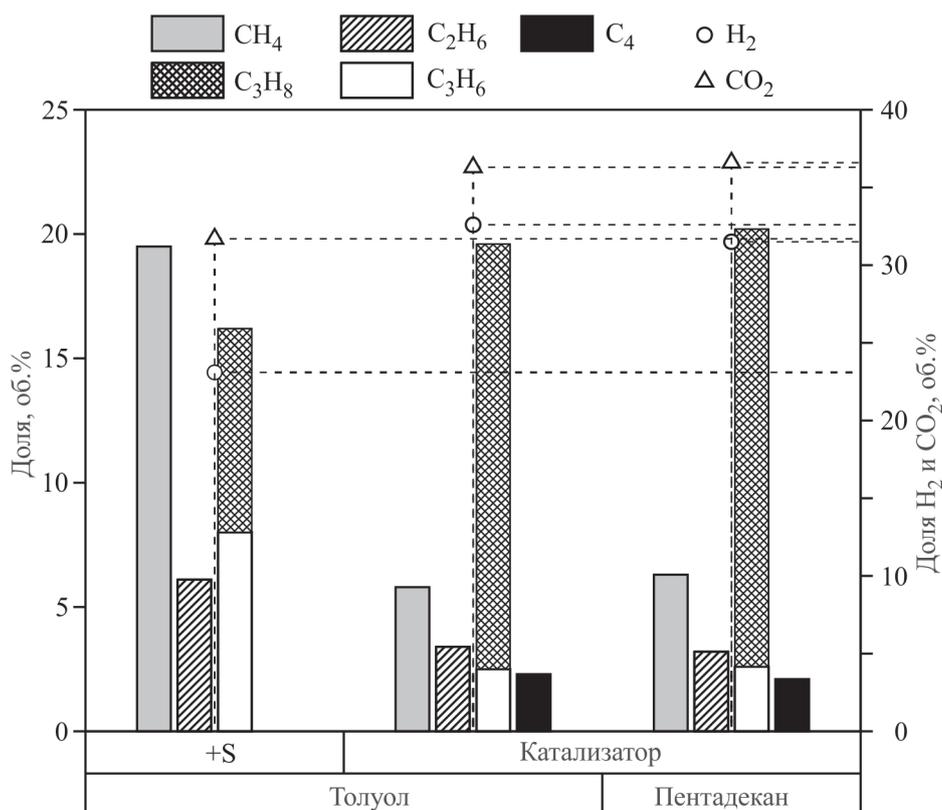


Рис. 2. Распределение газообразных продуктов конверсии водяного газа в зависимости от состава реакционной среды и природы растворителя.

Условия реакции: $T = 360^{\circ}\text{C}$, $t = 4$ ч, $P_{\text{CO}} = 5$ МПа (при 25°C), $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мас.%, $\omega(\text{S}) = 1.4$ мас.%

сохранялось вне зависимости от условий и составляло порядка 2 : 3. Декалины в продуктах реакции не обнаруживались. Продуктами гидропревращения бензотиофена были дигидробензотиофен и этилбензол; при этом доля последнего в продуктах реакции возрастала до 100% с повышением температуры и увеличением времени.

На долю углеводородных газов приходится 32 об.%. Содержание метана возрастает практически вдвое, а доля пропана, напротив, снижается до 10 об.% в сравнении с экспериментами без использования модельного сырья.

При наличии в реакционной среде кислорода воздуха возможно окисление CO до CO₂. Однако данная реакция является экзотермической ($\Delta_r H^0 = -566$ кДж/моль), поэтому с повышением температуры оказывает незначительное влияние на отношение CO₂/H₂ и термодинамику процесса. В безвоздушной среде, при $T = 360^\circ\text{C}$ основным газообразным продуктом является метан (49 об.%) (рис. 4, а). С повышением температуры доля метана заметно снижается и составляет 32–34 об.%, что может быть связано с экзотермичностью реакции метанирования [22]. Доля углеводородных газов C₂ и C₃ практически не зависит от температуры и составляет 14–17 и 4–6 об.% соответственно. При этом с повышением температуры до 380–400°C на-

блюдается образование следовых количеств (до 1.2 об.%) этилена, пропилена и изобутана.

При $T = 360^\circ\text{C}$ содержание метана в продуктах высоко, а объемная доля CO₂ и H₂, напротив, минимальна (рис. 4, а). Это в совокупности с низкими конверсиями бензотиофена (68%) и 2-метилнафталина (13%) указывает на то, что понижение температуры благоприятствует метанированию. С повышением температуры до 380°C конверсия бензотиофена достигает 100%, однако объемная доля водорода и углекислого газа выше, чем при 360°C. Это свидетельствует о снижении вклада реакции метанирования CO и, вероятно, CO₂, что коррелирует с содержанием метана, доля которого снижается до 32 об.% при $T = 360\text{--}400^\circ\text{C}$. При $T = 400^\circ\text{C}$ конверсия 2-метилнафталина снижается, что может быть связано с термодинамическими ограничениями реакции гидрирования ароматических колец при высоких температурах. Однако с повышением температуры снижается и объемная доля водорода и углекислого газа при постоянстве состава углеводородных газов. Кроме того, уменьшается и степень превращения бензотиофена. Поскольку конверсия водяного газа относится к экзотермическим реакциям, причиной наблюдаемых закономерностей могут быть термодинамические ограничения.

При наличии в реакционной системе примесных количеств кислорода воздуха содержание метана в

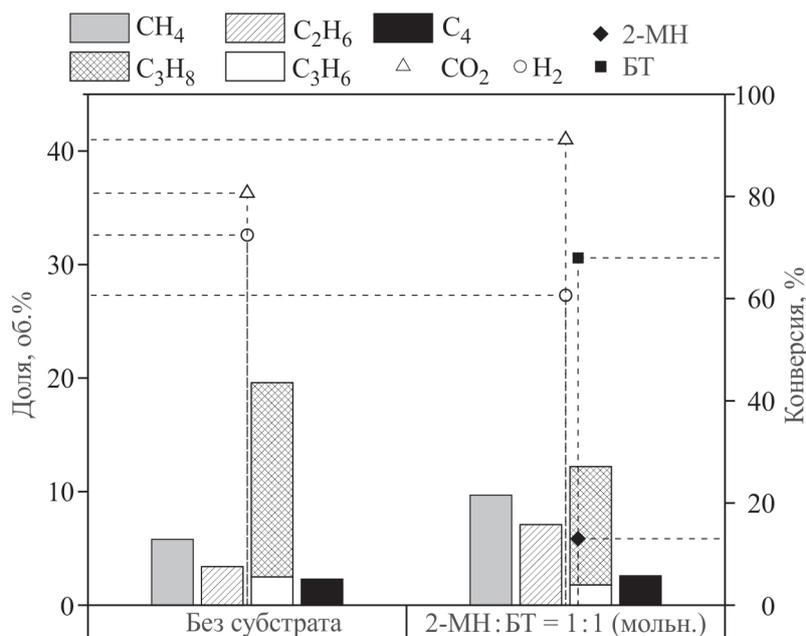


Рис. 3. Распределение газообразных продуктов и степень превращения модельного сырья (2-метилнафталин (2-МН), бензотиофен (БТ)) с эквимолярным отношением компонентов при гидрировании водородом, образующимся *in situ*, в условиях конверсии водяного газа с использованием ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора. Условия реакции: $T = 360^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч, $P_{\text{CO}} = 5$ МПа (при 25°C), Mo : Ni = 3 : 1 (мольн.), $\omega(\text{Mo}) = 0.10$ мас.%, $\omega(\text{S}) = 1.3$ мас.%, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мас.%, растворитель — толуол.

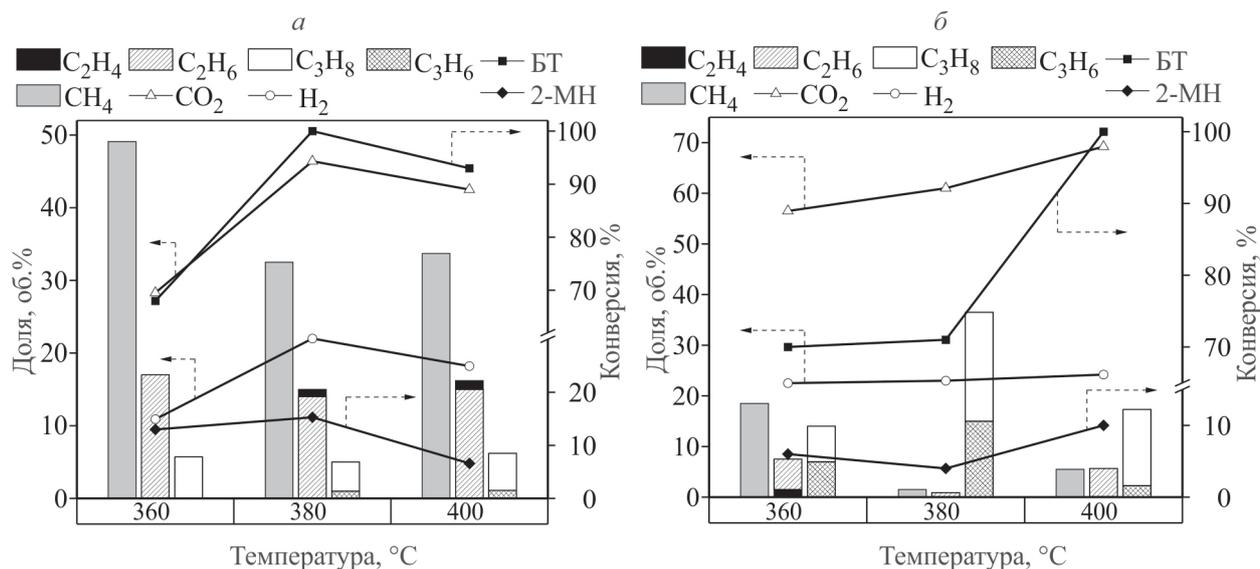


Рис. 4. Зависимость состава газообразных продуктов и степени превращения модельного сырья (2-метилнафталин (2-МН), бензотиофен (БТ)) с эквимолярным отношением компонентов от температуры в условиях конверсии водяного газа с использованием ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора: *a* — в безвоздушной среде; *b* — при наличии примесных количеств кислорода воздуха.

Условия реакции: $t = 4$ ч, $P_{\text{CO}} = 5$ МПа (при 25°C), $\omega(\text{Mo}) = 0.10$ мас.%, $\text{Mo} : \text{Ni} = 3 : 1$ (мольн.), $\omega(\text{S}) = 1.3$ мас.%, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10$ мас.%; растворитель — толуол.

газообразных продуктах снижается с повышением температуры, что также связано с экзотермическим характером реакции. Однако в данном случае закономерность не линейна и при температуре 400°C наблюдается небольшой рост объемной доли метана до ~5.7% (рис. 4, б). Стоит отметить, что в этих условиях содержание метана при 360°C в два раза ниже, чем при проведении процесса в безвоздушной среде, а в интервале температур 380–400°C его доля в продуктах не превышает 6 об.%. Содержание диоксида углерода возрастает с повышением температуры до 45 об.%, а его объемная доля на всем интервале температур практически в 2 раза выше, чем для экспериментов в безвоздушной среде. Вместе с этим, содержание водорода вне зависимости от условий примерно одинаково (22–24 об.%), за исключением эксперимента при $T = 360^\circ\text{C}$ в безвоздушной среде, когда его доля не превышает 11 об.%. Если для экспериментов в безвоздушной среде основными продуктами реакции были метан и этан, а содержание пропана и пропилена составляло не более 6 об.%, то в случае наличия в реакционной системе кислорода воздуха на долю последних приходилось 14–17 об.% при $T = 360^\circ\text{C}$ и $T = 400^\circ\text{C}$, а при $T = 380^\circ\text{C}$ — 37 об.%. Это объясняет увеличение соотношения CO_2/H_2 до 1.5–1.9 при $T = 380$ – 400°C , поскольку для C_3 -соединений расход водорода на образование промежуточных «фрагментов» (частиц C_nH_x) выше, чем в случае молекул C_2 -газов: для безвоз-

душной среды соотношение CO_2/H_2 не превышало 1.1–1.6.

Степень превращения бензотиофена с повышением температуры от 360–380°C до 400°C возрастает с 70 до 100%, что сопоставимо с результатами экспериментов в безвоздушной среде. Конверсия 2-метилнафталина не превышает 10% даже при 400°C, хотя для безвоздушной среды степень превращения достигает 15% уже при 380°C. Вместе с тем, соотношение CO_2/H_2 увеличивается до 1.9.

Таким образом, в условиях конверсии водяного газа реакции метанирования CO и CO_2 являются конкурирующими. По всей видимости, в безвоздушной среде наличие диоксида углерода обусловлено конверсией водяного газа, а образующийся водород расходуется, преимущественно, на метанирование. В присутствии примесных количеств кислорода воздуха помимо конверсии водяного газа вклад в образование диоксида углерода вносит так же и окисление CO . Причем скорость реакции окисления CO до CO_2 существенно выше, чем метанирования монооксида углерода. Это подтверждается повышенным содержанием CO_2 при минимальной доле метана. Однако образующийся CO_2 может также подвергаться метанированию и гидрированию, чем и объясняется различие в составе продуктов: в присутствии кислорода на долю углеводородных газов C_3 – C_4 приходится 17–37 об.%.

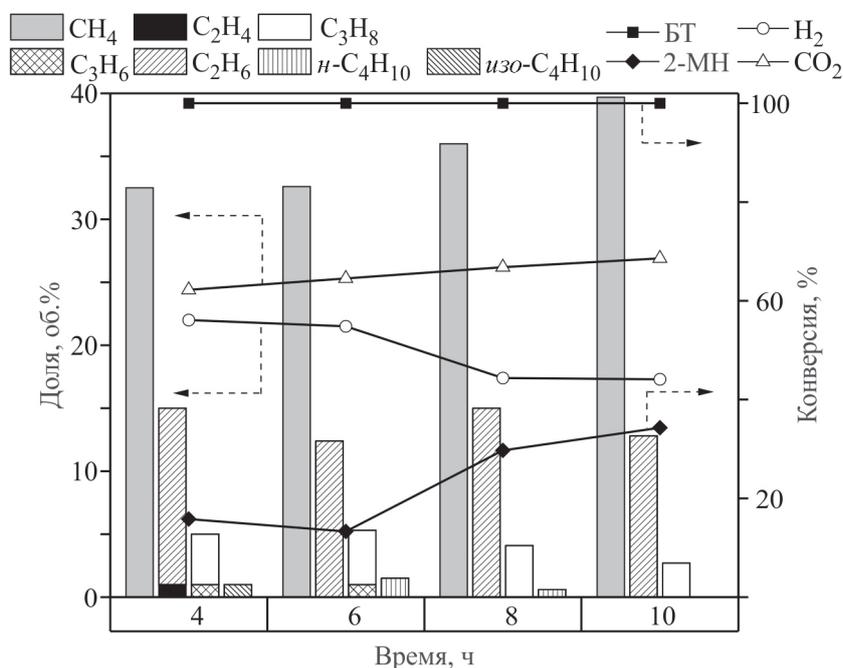


Рис. 5. Зависимость состава газообразных продуктов и степени превращения модельного сырья (2-метилнафталин (2-МН), бензотиофен (БТ)) с эквимольным отношением компонентов от времени в условиях конверсии водяного газа с использованием ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора.

Условия реакции: $T = 380^\circ\text{C}$, $P_{(\text{CO})} = 5 \text{ МПа}$ (при 25°C), $\omega(\text{Mo}) = 0.10 \text{ мас.}\%$, $\text{Mo} : \text{Ni} = 3 : 1$ (мольн.), $\omega(\text{S}) = 1.3 \text{ мас.}\%$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мас.}\%$, растворитель — толуол.

Динамику изменения состава газообразных продуктов, образующихся в ходе превращения модельного сырья (2-МН, БТ) с эквимольным отношением компонентов в условиях конверсии водяного газа с использованием ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора, во времени исследовали при температуре 380°C (рис. 5).

На начальном участке ($t = 4\text{--}6$ ч) объемные доли водорода и CO_2 примерно равны (22–25 об.%), а отношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ составляет 1.1–1.2. При увеличении времени реакции до 8 ч объемная доля водорода снижается до 17%, а соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ возрастает до 1.5–1.6. При этом возрастает доля метана: с 33 об.% за 4–6 ч до 36 об.% и 40 об.% за 8 и 10 ч соответственно. Вместе с тем, распределение углеводородных газов практически не изменяется, но общее их содержание снижается.

Конверсия БТ достигает количественных значений уже за 4 ч, а степень превращения 2-МН возрастает с 13–16% при $t = 4$ ч до 30–34% за 8–10 ч. Зависимость конверсии 2-МН от времени обратно пропорциональна доле водорода, содержание которого снижается до 17 об.% к 10 ч, что подтверждает гидрирование компонентов модельного сырья водородом, образующимся *in situ* при конверсии водяного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в присутствии ненанесенного Ni–Mo-сульфидного катализатора в системе $\text{H}_2\text{O}\text{--CO}\text{--CO}_2\text{--H}_2$ целевой реакции сдвига фаз вода–газ могут сопутствовать реакции метанирования и гидрирования монооксида углерода и углекислого газа, приводящие к образованию углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$.

Установлено, что наличие или отсутствие кислорода воздуха в реакционной системе влияет на состав углеводородных газов и содержание углекислого газа, но не сказывается на эффективности генерации водорода *in situ* в ходе конверсии водяного газа и не препятствует его вовлечению в гидропревращение бензотиофена и 2-метилнафталина.

Показано, что в безвоздушной среде основными продуктами являются метан и этан, в то время как при наличии в реакционной системе кислорода воздуха преимущественно образуются пропан и пропилен. Участие образующегося по реакции водяного газа *in situ* водорода в гидропревращении компонентов модельного сырья подтверждено снижением доли H_2 среди газообразных продуктов при одновременном росте конверсии бензотиофена и 2-метилнафталина с увеличением времени реакции до 8–10 ч.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022, <https://rscf.ru/project/24-79-10022/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Наногетерогенный катализ». Прочие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Е.А. Мустакимова — подготовка обзора литературы, проработка методологии эксперимента, проведение эксперимента, обсуждение результатов; Е.Н. Майфет — проведение каталитических экспериментов, анализ продуктов; Е.С. Абрамов, Г.О. Засыпалов — анализ газообразных продуктов реакции, обработка результатов; А.Л. Максимов — концептуализация, постановка цели, обсуждение результатов; А.В. Вутолкина — концептуализация, постановка целей и задач, обработка, систематизация и визуализация экспериментальных данных, обсуждение результатов, оценка корректности результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мустакимова Екатерина Алексеевна, аспирант

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6508-1793>

Майфет Евгений Никитич, студент

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0254-4284>

Засыпалов Глеб Олегович, с.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Абрамов Егор Сергеевич, аспирант

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-8404-1581>

Максимов Антон Львович, д.х.н., академик РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Вутолкина Анна Викторовна, в.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marafit A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.067>
2. Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods // *Braz. J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. N 3. P. 571–590. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313S00001853>
3. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. N 9. P. 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
4. Rana M.S. Heavy oil refining processes and petrochemicals: A role of catalysis // *Recent Adv. Petrochem. Sci.* 2017. V. 2. N 1. ID 555580. <https://doi.org/10.19080/RAPSCI.2017.02.555580>
5. Muraza O., Galadima A. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development // *Fuel*. 2015. V. 157. P. 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.065>
6. Thangaraj B., Lee Y.-K. Recent progress in catalytic aquathermolysis of heavy oils // *Fuel*. 2024. V. 372. ID 132089. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132089>
7. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: Some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 2. ID 189. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
8. Wang J., Gao K., Zhong Y., Nan J., Li X., Zhao H., Ma C., Zhou Z., Li B., Chai Y. In-situ formation of molybdenum disulfide nanoparticle and its catalytic performance in heavy oil long-term aquathermolysis // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2025. V. 707. ID 135861. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135861>
9. Baygildin E.R., Sitnov S.A., Vakhin A.V., Sharifullin A.V., Amerkhanov M.I., Garifullina E.I. Aquathermolysis of heavy oil in the presence of bimetallic catalyst that form in-situ from the mixture of oil-soluble iron and cobalt precursors // *Georesursy*. 2019. V. 21. N 3. P. 62–67. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.62-67>
10. Druetta P., Raffa P., Picchioni F. Plenty of room at the bottom: Nanotechnology as solution to an old issue in enhanced oil recovery // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. N 12. ID 2596. <https://doi.org/10.3390/app8122596>
11. Siewe C.N., Ng F.T.T. Hydrodesulfurization of Cold Lake diesel fraction using dispersed catalysts: Influence of hydroprocessing medium and sources of H₂ // *Energy Fuels*. 1998. V. 12. N 3. P. 598–606. <https://doi.org/10.1021/ef970188g>
12. Fontaine C., Romero Y., Daudin A., Devers E., Bouchy C., Brunet S. Insight into sulphur compounds and promoter effects on molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 388. N 1–2. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.049>
13. Yoosuk B., Kim J.H., Song C., Ngamcharussrivichai C., Prasassarakich P. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catal. Today*. 2008. V. 130. N 1. P. 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.003>

14. *Mustakimova E.A., Baigildin I.G., Talanova M.Y., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A., Vutolkina A.V.* Simultaneous hydrotransformation of aromatics and sulfur compounds over unsupported NiMoS catalysts under water gas shift reaction conditions // *Fuel*. 2025. V. 384. ID 134034. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134034>
15. *Li Y., Wang R., Chang L.* Study of reactions over sulfide catalysts in CO–CO₂–H₂–H₂O system // *Catal. Today*. 1999. V. 51. N 1. P. 25–38. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00005-X)
16. *Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B.-P., Kawashima A., Kohno S., Takai T., Hashimoto K.* Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 172. N 1. P. 131–140. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00121-5)
17. *Chen R.-Y., Yu C.-T.* Thermodynamic equilibrium analysis of water-gas shift reaction using syngases-effect of CO₂ and H₂S contents // *Energy*. 2017. V. 141. P. 1004–1018. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.133>
18. *Keiski R.L., Desponds O., Chang Y.-F., Somorjai G.A.* Kinetics of the water-gas shift reaction over several alkane activation and water-gas shift catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 101. N 2. P. 317–338. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80277-W](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80277-W)
19. *Liu H., Fan S., Gong X., Wang J., Guo A., Chen K., Wang Z.* Partial hydrogenation of anthracene with in situ hydrogen produced from water-gas shift reaction over Fe-based catalysts // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 12. ID 1379. <https://doi.org/10.3390/catal10121379>
20. *Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.I., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol via in situ H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 312. ID 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
21. *Vutolkina A., Glotov A., Baigildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E.* Ni-Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
22. *Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F., Su F.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas // *RSC Adv.* 2012. V. 2. N 6. P. 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>