

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОКРЕКИНГА АСФАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА И НИКЕЛЯ

Гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков в суспензионном слое наногетерогенного катализатора является перспективной технологией, позволяющей достигать высоких степеней конверсии сырья (свыше 70%) без осаждения асфальтенов и образования кокса. Наибольшую активность в реакциях гидроконверсии асфальтенов проявляют сульфиды никеля, молибдена, вольфрама [1]. Наночастицы сульфидов металлов получают, как правило, путем разложения их масло- или водорастворимых прекурсоров *in situ* [2]. Природа прекурсора влияет на размер, химический состав, кристаллическую структуру и, как следствие, каталитическую активность генерируемых частиц, поэтому поиск новых прекурсоров представляет интерес с точки зрения повышения эффективности процесса гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

В рамках публикуемой работы изучали гидроконверсию асфальта пропановой деасфальтизации гудрона ОАО «Нафтан» в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена либо никеля, которые получали *in situ* в среде гидрируемого нефтяного остатка в результате термического разложения маслорастворимых прекурсоров – тетраиомолибдата тетраалкиламмония и олеата никеля соответственно. В последнем случае к сырью добавляли 0,15 мас. % элементарной серы для превращения первично образующегося оксида никеля в сульфид никеля. Процесс проводили в качающемся автоклаве Parr 4923 объемом 250 мл, оснащенном ПИД-регулятором температуры Parr 4843 и пружинным манометром. Количество вводимого прекурсора составляло 1 мас. % на асфальт. Навеску прекурсора растворяли в 30 г бензола, в полученном растворе диспергировали 20 г асфальта, и реакционную смесь количественно переносили в автоклав. Закачивали в автоклав 100 бар водорода, затем нагревали реакционную смесь со скоростью 9–10 °С/мин до 420 °С. Гидрокрекинг проводили при температуре 420–430 °С в течение 2 ч.

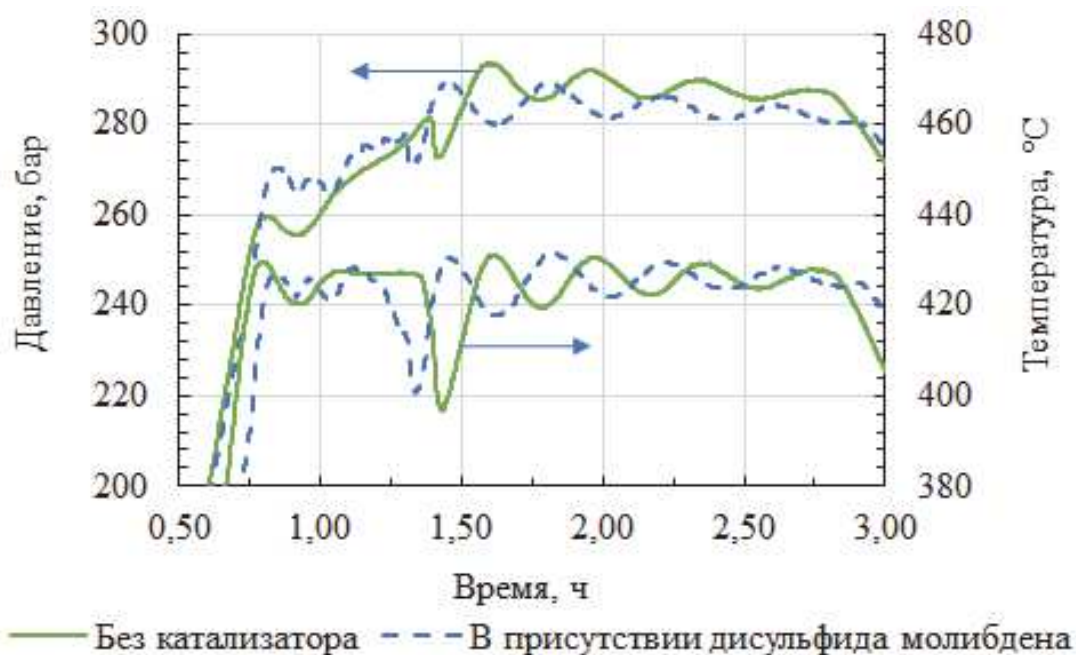


Рисунок 1 – Профили температуры и давления в реакторе при гидрокрекинге асфальта

При гидрокрекинге асфальта без катализатора в начале процесса имел место индукционный период продолжительностью 35–40 мин, в течение которого не наблюдалось значительных тепловых эффектов, и давление в системе росло плавно (рис. 1), вероятно, за счет образования летучих продуктов деструкции высокомолекулярных углеводородов и смолистых соединений нефти. По окончании индукционного периода наблюдался резкий рост давления, сопровождавшийся значительным эндотермическим эффектом, что, по-видимому, было обусловлено развитием радикально-цепной реакции распада молекул асфальтенов, приводящей к образованию газа и кокса. Продолжительность эндотермической реакции составляла ~0,1 от продолжительности индукционного периода. По завершении реакции температура и давление в системе стабилизировались, что свидетельствует о прекращении реакционных процессов.

При катализе дисульфидом молибдена индукционный период гидрокрекинга асфальта уменьшался на ~15 мин (рис. 1). В присутствии же сульфида никеля продолжительность индукционного периода была такая же, как и при некатализируемом гидрокрекинге, причем профили температур и давлений в этих двух опытах были практически идентичны.

По завершении гидрокрекинга от реакционной смеси отфильтровывали кокс, отгоняли бензол и летучие продукты, из остатка осаждали асфальтены. Данные о выходе продуктов представлены в табл.

На рис. 2 сопоставлены средние молекулярные массы асфальтенов до и после гидроконверсии. На рис. 3 приведено изображение наночастиц MoS₂, выделенных из реакционной смеси после гидрокрекинга, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Таблица – Выход продуктов гидрокрекинга

Наименование продукта	Выход продукта, мас. %, при катализе		
	MoS ₂	NiS	без катализатора
Летучие вещества	30,0	32,5	35,1
Деасфальтизат	62,7	58,9	53,7
Асфальтены*	4,6	5,1	5,2
Кокс	2,4	3,4	5,9

* Содержание асфальтенов в исходном асфальте – 8,8 мас. %.

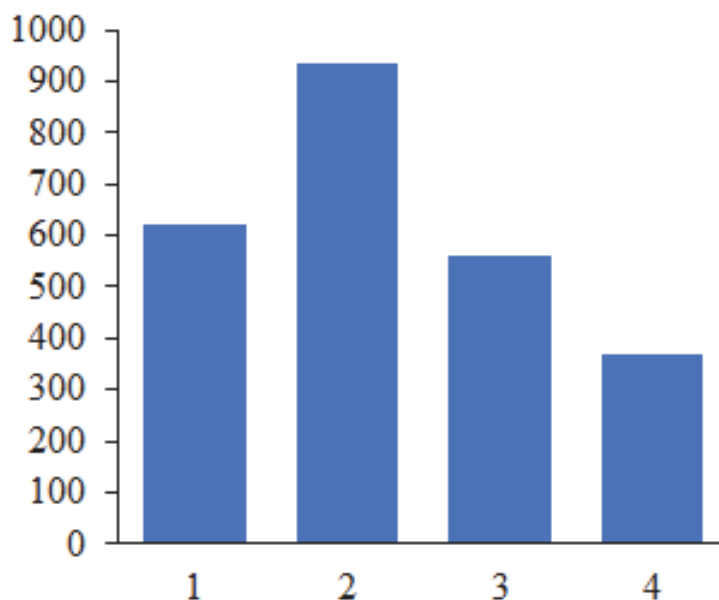


Рисунок 2 – Средняя молекулярная масса асфальтенов, выделенных из исходного асфальта (1) и продуктов его гидрокрекинга при катализе MoS₂ (2), NiS (3) и без катализатора (4)

Степень конверсии асфальтенов в результате гидротермической обработки асфальта без катализатора составила 41 %. В присутствии сульфида никеля конверсия асфальтенов возросла на 1 %, при катализе дисульфидом молибдена – на 7 %. По сравнению с некатализируемым процессом гидрокрекинга асфальта в присутствии наночастиц сульфидов металлов привел к увеличению выхода жидких продуктов (деасфальтизата) на 5,2–9,0 мас. % прежде всего за счет снижения выхода кокса и низкомолекулярных продуктов деструкции.

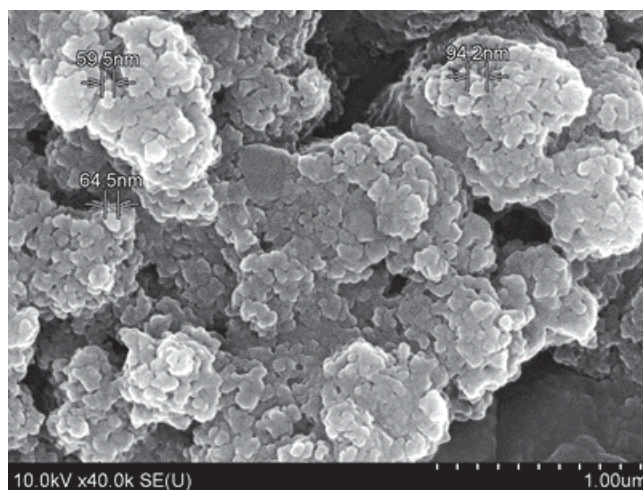


Рисунок 3 – СЭМ-фотография наночастиц MoS₂, выделенных из реакционной смеси после гидрокрекинга асфальта

В наибольшей степени этот эффект проявился при катализе дисульфидом молибдена. По-видимому, гидрирующая функция сульфидов металлов является определяющей в наногетерогенном катализе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, поскольку позволяет стабилизировать первичные продукты деструкции асфальтенов за счет насыщения радикалов и тем самым предотвратить их дальнейший распад с образованием голаядерных полиароматических структур, склонных к ассоциации. Это предположение подтверждают более высокие значения средних молекулярных масс асфальтенов в опытах с MoS₂ и NiS по сравнению с опытом без катализатора (рис. 2).

В целом, наночастицы дисульфида молибдена, образующиеся в процессе гидрокрекинга асфальта в результате термического разложения тиомолибдат-ионов, проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с наноразмерным сульфидом никеля, получаемым из олеата никеля.

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives / M. T. Nguyen, D. L. T. Nguyen, C. Xia [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 213. – P. 106681. – DOI 10.1016/j.fuproc.2020.106681.

2. Хаджиев, С. Н. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, М. Х. Кадиева // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54. – № 5. – С. 327.