

УДК 665.654.2

# ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО СЫРЬЯ, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

© 2014 г. С.Н. Хаджиев,  
Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

## Введение

Создание эффективной технологии и каталитических систем для глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья, представляющего собой сложную нефтяную дисперсную систему, является весьма актуальной проблемой. При термокаталитической переработке тяжелого сырья в реакционной зоне образуются термически неустойчивые радикальные фрагменты деструкции высокомолекулярных гетероорганических компонентов, смол и асфальтенов, приводящие к быстрому коксообразованию, и это в сочетании с отравлением металлами осложняет использование традиционных нанесенных катализаторов. В настоящее время внимание многих исследователей привлечено к процессам гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, осуществляемых в slurry или blacking реакторах с использованием ультрадисперсных и наноразмерных частиц катализаторов, получаемых из прекурсора непосредственно в зоне в реакции (*in situ*) или вне реакционной системы (*ex situ*) [1]. Активной формой катализатора в процессе гидроконверсии выступают, главным образом, сульфиды металлов (Mo, W, Ni, Co, Fe), которые генерируют из порошков или водо-, маслорастворимых прекурсоров путем их терморазложения и сульфидирования.

Для формирования наноразмерных каталитических частиц в углеводородных средах наиболее перспективен метод создания и превращения в углеводородной среде обращенных микроэмульсий (МЭ), позволяющий в широком интервале варьировать свойства синтезируемых

частиц, а также получать многокомпонентные системы, характеризующиеся полифункциональностью каталитических свойств [2, 3].

В данной статье приведены результаты исследования формирования наноразмерных частиц катализаторов гидроконверсии в МЭ с водорастворимыми прекурсорами и обсуждены факторы, позволяющие контролировать свойства синтезируемых наночастиц.

## Экспериментальная часть

Водные растворы прекурсоров предварительно подвергали диспергированию в углеводородной фазе при атмосферном давлении и температуре 20 °С. Частота вращения ротора механического диспергатора составляла 15000 об/мин (в случае гудрона), ультразвуковое диспергирование осуществлялось при частоте  $22 \pm \pm 1,65$  кГц (в случае модельных сред). Опыты по терморазложению (т/о) полученных МЭ проводили в реакторе при постоянном перемешивании в токе азота, подаваемого через капилляр в слой МЭ, с непрерывным удалением газообразных продуктов разложения прекурсоров и паров воды из реакционного объема при температуре 200–250 °С, атмосферном давлении, длительность т/о составляла 1 ч. На рис. 1 и 2 приве-

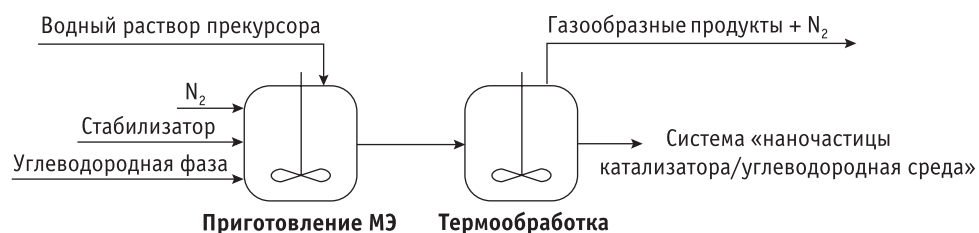
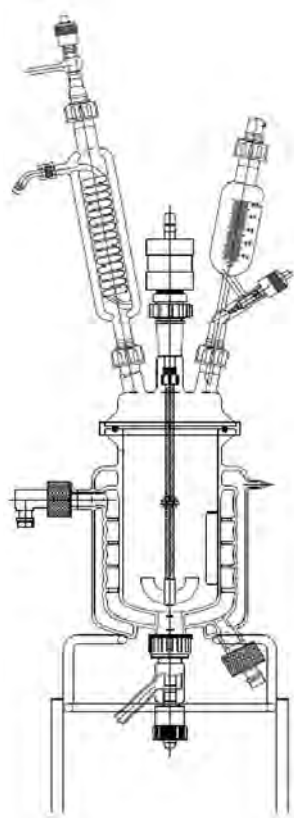


Рис. 1. Схема получения суспензий катализаторов



**Рис. 2.** Реакционный узел для терморазложения эмульсий

дены схема получения суспензий и реакционный узел для терморазложения эмульсий.

В зависимости от наличия стабилизирующих компонентов в углеводородной фазе получали эмульсионные системы с различной дисперсностью и стабильностью. В качестве стабилизаторов для создания МЭ использовали ПАВ: (АОТ (*бис*-(2-этилгексил) — сульфосукцинат натрия,  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ , Acros Organics); Спан 80 (сорбитан моноолеат,  $C_{24}H_{44}O_6$ , Merck)). Исследованы также нативные нефтяные стабилизаторы — асфальтены и смолы, выделенные из гудрона карбоновой нефти по стандартной методике. В качестве прекурсоров катализаторов использовали парамолибдат аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , нитраты алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , кобальта  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и железа  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

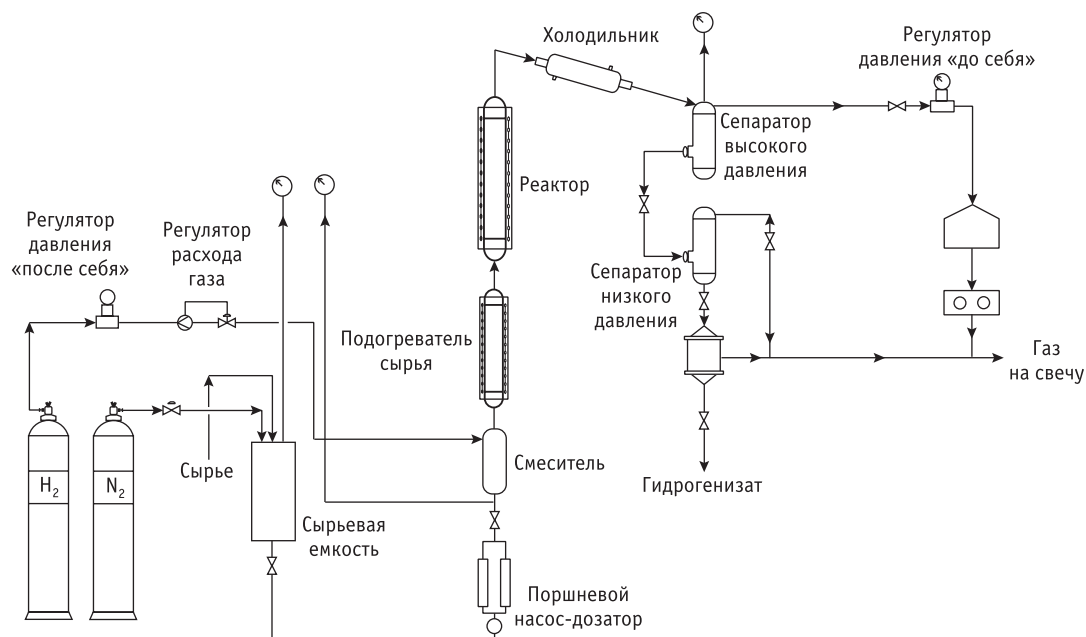
Углеводородная фаза МЭ была представлена как модельными углеводородами, так и дистиллятными продуктами нефтяного происхождения, в частности легким газойлем каталитического крекинга (ЛГКК).

Дисперсность МЭ и полученных при ее терморазложении частиц определяли методом динамического светорассеяния (DLS) с помощью N5 Submicron Particle Size Analyzer (Beckman Coulter). Дисперсность мицеллярных растворов и МЭ определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) (рентгеновский дифрактометр X-Ray Small-Angle System HECUS «SAXS System 3») при фиксированной длине волны излучения  $\lambda$ , равной 0,1542 нм ( $CuK_{\alpha}$  линия острофокусной трубки ISO-DEBYEFLEX 3003 с медным анодом), и коллимационной системой Кратки.

Структурно-морфологические исследования синтезированных частиц проводили методом электронной микроскопии (LEO Supra 50 VP) и оптической микроскопии («Полам Л-213М»).

Эксперименты по гидроконверсии гудрона западно-сибирской нефти (плотность —  $1003 \text{ кг/м}^3$ , содержание серы 3,45 мас.%, асфальтенов — 7,8 мас.%, коксуемость — 16,2 мас.%, содержание фракций, выкипающих при температуре выше  $520 \text{ }^\circ\text{C}$ , составляло 10 мас.%) проводили на проточной пилотной установке производительностью до 0,5 кг/ч (рис. 3).

Растворы прекурсоров предварительно подвергали механическому диспергированию в гудроне при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  при частоте вращения 15 000 об/мин ротора диспергатора в течение 40 мин и получали сырье-



**Рис. 3.** Принципиальная схема пилотной установки гидроконверсии

вую эмульсию. Приготовленную эмульсию загружали в сырьевую емкость, откуда дозирующим насосом подавали в тройник смешения с водородом, нагретым до 250 °С. Далее сырьевая смесь через подогреватель при температуре 430—450 °С поступала в низ реактора гидроконверсии, представляющего собой вертикальный пустотелый цилиндрический аппарат. Продукты реакции поступали через систему охлаждения и сепарации в сборник гидрогенизата. Жидкий продукт (гидрогенизат) в лабораторных условиях подвергали атмосферно-вакуумной разгонке (ГОСТ 11011—85). Активность катализатора оценивали по степени превращения фракции сырья, выкипающей при температуре выше 520 °С, и выходу кокса, который определяли по разнице массы «сухого» реактора до и после каждого опыта.

## Результаты

Идея применения обращенных МЭ для синтеза неорганических наночастиц с заданными характеристиками основана на предположении, что размер наночастиц ограничен мицеллярной оболочкой, и описана нами для тяжелых нефтяных остатков в [4, 5]. Подробный анализ процесса образования и роста наночастиц в мицелле (рис. 4) проведен в [6, 7]. Существует общепринятое мнение, что обращенные мицеллы в МЭ монодисперсны, а значит, синтезированные частицы тоже должны быть монодисперсными. Практика применения этого метода показывает, что в большинстве случаев синтезируют не монодисперсные системы [8]. В обращенных МЭ с разными прекурсорами размер капель водной фазы и полученных на их основе наночастиц зависит от многих факторов, таких как содержание и тип прекурсоров, соотношение вода/ПАВ, природа компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды, условия проведения синтеза и т.д. [2].

Формирование стабильных МЭ с наноразмерными каплями в модельных углеводородах с ограниченным содержанием водной фазы не вызывает затруднений при условии создания высокой концентрации стабилизирующего ПАВ (более 5 мас.%). Системы *раствор*  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{AOT}/\text{пентадекан}$  и *раствор*  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{AOT}/\text{пентадекан}$  после ультразвуковой обработки представляли собой оптически прозрачные однофазные МЭ, устойчивые при длительном хранении. По данным SAXS для МЭ, состоящей из раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , AOT и пентадекана, при  $C_{\text{Mo}} = 0,015$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,7$  % ( $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = 2,6$  моль/моль), средний диаметр ка-

Таблица 1

### Результаты исследования МЭ

*раствор*  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{AOT}/\text{пентадекан}$  (метод DLS)

Концентрация AOT, мас.%	Содержание водной фазы, мас.%	Концентрация прекурсора, мас.% Mo	$W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$	Средний диаметр МЭ капли, нм
	0	0	–	0,8
5,7	1,0	0,015	4,3	1,7
	1,0	0,050	4,3	1,2
	2,0	0,050	8,7	8,2
	2,0	0,100	8,7	7,0

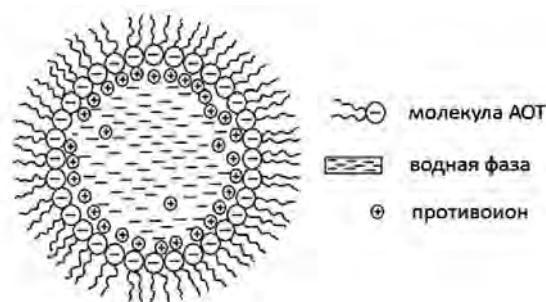


Рис. 4. Модель капли МЭ на основе AOT

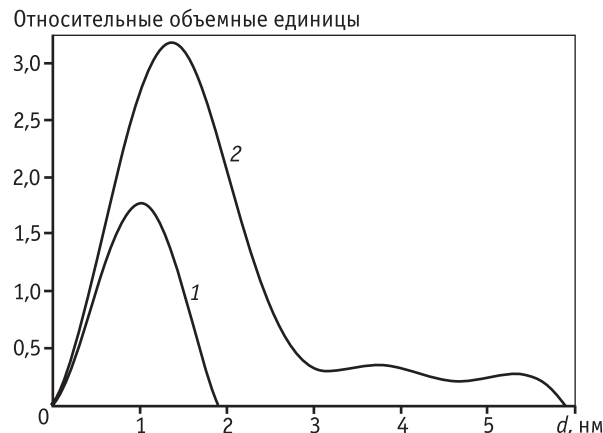


Рис. 5. Распределение частиц по диаметру в мицеллярном растворе AOT/ пентадекан (1) и в МЭ *раствор*  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{AOT}/\text{пентадекан}$  (2) (метод SAXS)

пель водной фазы составил  $1,52 \pm 0,02$  нм (рис. 5). Исследование влияния параметра  $W$  и содержания прекурсора на размер капель в МЭ показывает, что размер капель увеличивается с ростом  $W$  и снижением содержания прекурсора в водной фазе (табл. 1). Последнее связано со специфическим влиянием прекурсора, содержащегося в водной фазе МЭ.

Системы *раствор прекурсора/AOT/пентадекан* аналогичного состава, содержащие в водной фазе соли Al, Fe,

Со и Ni, также представляли собой устойчивые однофазные оптически прозрачные МЭ.

В результате терморазложения МЭ с *растворами прекурсоров в среде АОТ/пентадекан* в области температур 150–250 °С и при атмосферном давлении образуются ультрадисперсные частицы (100–1000 нм). Так, при терморазложении МЭ с  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  при  $C_{\text{Mo}} \approx 0,05$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,7$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,25$  мас.% ( $W = 5,5$  моль/моль) и температуре 200 °С получена дисперсия со средним диаметром частиц 348 нм (по данным DLS). Такие дисперсии характеризовались седиментационной устойчивостью в течение 2–3 суток, после чего наблюдалось появление грубодисперсного осадка. Из МЭ раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в пентадекане при  $C_{\text{Al}} \approx 0,06$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,7$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,27$  мас.% ( $W = 5,5$  моль/моль) после терморазложения при температуре 200 °С формируется дисперсия твердых частиц со средним диаметром 160 нм, стабильная при длительном хранении. В аналогичных условиях синтеза после терморазложения при температуре 200 °С МЭ прекурсоров  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  при  $C_{\text{Me}} \approx 0,05$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,7$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,25$  мас.% ( $W = 5,6$  моль/моль) средний диаметр сформировавшихся частиц лежал в ультрадисперсной области — 559, 690 и 458 нм соответственно.

Использование в качестве дисперсионной среды ЛГКК способствует формированию МЭ с более высокой дисперсностью. Так, системы МЭ *раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /Спан 80/ЛГКК* ( $C_{\text{Mo}} \approx 0,05$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,27$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,3$  мас.% ( $W = 5,7$  моль/моль)) и *раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /Спан 80/ЛГКК* ( $C_{\text{Al}} \approx 0,06$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,52$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,3$  мас.% ( $W = 6,8$  моль/моль)) характеризовались диаметром капель 60–65 нм, т.е. по размеру частиц дисперсной фазы относились к микроэмульсиям, однако в равновесном состоянии происходило расслоение этих систем с образованием прозрачного газойля (верхний слой) и концентрированной эмульсии (нижний слой). При повторном диспергировании такие МЭ удавалось регенерировать. В литературе такие системы принято относить к «миниэмульсиям», для которых, в отличие от микроэмульсий, не свойственна термодинамическая стабильность и размер капель водной дисперсной фазы может составлять от десятков до нескольких сотен нанометров [9]. МЭ на основе ЛГКК и Спан 80 с растворами других прекурсоров (соли Fe, Со и Ni) отличались большей устойчивостью при хранении, а размеры капель были заметно меньше. При терморазложении МЭ с  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  при температуре 200 °С получена суспензия со средним диаметром твердых частиц 127 нм, МЭ с  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

( $C_{\text{Al}} \approx 0,06$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,52$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,3$  мас.% ( $W = 6,8$  моль/моль)) — 222 нм. Данные DLS хорошо согласуются с результатами исследования дисперсий методом СЭМ. Частицы оксидов Мо и Al, синтезированные из МЭ в среде легкого газойля каталитического крекинга с применением Спан 80, характеризуются небольшой полидисперсностью и сферической формой (рис. 6, 7). Терморазложение МЭ с другими прекурсорами при  $C_{\text{Me}} \approx 0,05$  мас.%,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$  мас.%,  $C_{\text{ПАВ}} = 5,3$  мас.% ( $W = 4,6$  моль/моль) дает дисперсии со средним диаметром частиц: в случае  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  — 143,7 нм,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  — 184,0 нм,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  — 180,2 нм. Полученные дисперсии стабильны в течение длительного периода хранения.

Из результатов видно, что размеры частиц, синтезированных при терморазложении МЭ на основе пентадекана, значительно превышают размеры частиц дисперсной фазы в исходных МЭ. Полученные суспензии характеризуются повышенной полидисперсностью,

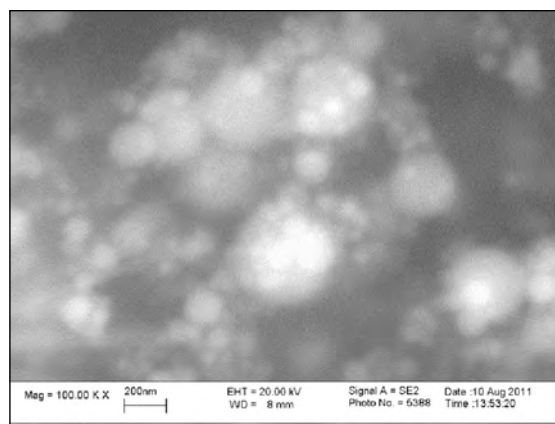


Рис. 6. Изображение частиц, полученных после термообработки МЭ с  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (метод СЭМ)

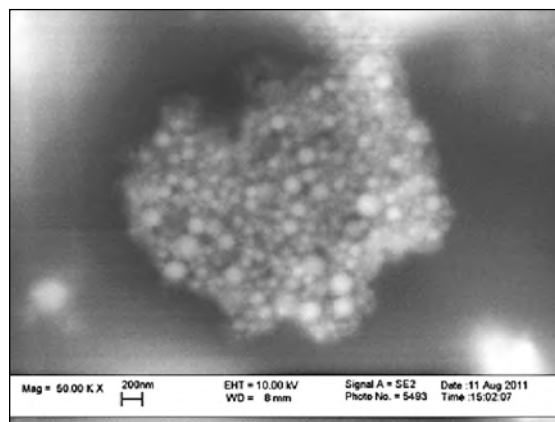


Рис. 7. Изображение частиц, полученных после термообработки МЭ с  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (метод СЭМ)

а размер частиц в них уходит в ультрадисперсную область. Это, по-видимому, обусловлено значительным агрегированием частиц в начальной стадии зарождения твердой фазы в условиях термической обработки в среде пентадекана даже при высокой концентрации ПАВ (АОТ).

В случае МЭ на основе ЛГКК и Спан 80 размер синтезированных твердых частиц также превышал размер капель в исходных МЭ. Однако формирование твердых частиц в такой системе протекает без значительного агрегирования дисперсной фазы, что связано с совместным влиянием вводимых и нативных ПАВ углеводородной фазы, содержащей би- и полициклические ароматические углеводороды и смолы, которые могут исполнять роль дополнительных стабилизаторов наноразмерных частиц [2].

Эффективность поверхностно-активных компонентов нефти (смола, асфальтены и полициклические ароматических соединений) при получении обращенных эмульсий неоднократно отмечена в литературе [10, 11]. Наиболее высокой поверхностной активностью обладают полярные молекулы асфальтенов, имеющих большие молекулярные массы (до 5000 а.е.м.), которые адсорбируются на межфазной границе из молекулярных растворов в ароматических углеводородах [12]. Эта особенность нефтяных сред успешно используется при создании обращенных эмульсий растворов прекурсоров в средах, содержащих асфальтены и смолы, а также в тяжелом нефтяном сырье (мазуте и гудроне). Формирование обращенной эмульсии в среде тяжелого углеводородного сырья протекает через стадию разрушения коллоидной структуры нефтяной дисперсной системы с образованием новой сложной структурной единицы. При этом формируется новая дисперсная фаза — эмульсионные капли с ядром, состоящим из водного раствора прекурсора, и поверхностных адсорбционных слоев асфальтенов, наиболее полярных компонентов сырья, смол и высокомолекулярных ароматических углеводородов. В ядре новой сложной структурной единицы в результате термического разложения прекурсора формируются наноразмерные каталитические частицы, стабилизированные компонентами сырья [13, 14].

Результаты, приведенные выше, получены с целью моделирования условий формирования катализатора в реакторе гидроконверсии для систем с низким содержанием каталитического компонента (не более 0,1 мас.% в расчете на металл прекурсора). Однако используемые в качестве катализаторов наночастицы, полученные в среде углеводородов, должны характеризо-

ваться не только высокой степенью дисперсности, но и высокой концентрацией стабильных наночастиц катализатора. Поэтому необходимы исследования влияния содержания прекурсора в МЭ на размер синтезируемых частиц. При синтезе в МЭ увеличение концентрации прекурсора всегда приводит к увеличению размера частиц и/или полидисперсности распределения по размерам частиц [15, 16]. Наибольшие выходы наноматериала ( $\approx 1,2+3,0$  мас.% на массу МЭ) в исследовательской практике достигнуты при создании высоких концентраций ПАВ в «биконтинуальных» МЭ, солюбилизующих до 50 мас.% водной фазы [17]. Результаты наших исследований влияния концентрации прекурсоров на размер Mo- и Al-содержащих частиц, синтезируемых в среде АОТ/пентадекан и Спан 80/ЛГКК, показывают, что частицы наименьшего размера формируются при наименьшем содержании прекурсора и соотношении вода/ПАВ [2, 18]. При  $C_{H_2O} > 3$  мас.% наблюдали необратимую коалесценцию капель и фазовое расслоение МЭ при  $C_{ПАВ} \leq 10$  мас.% МЭ на основе асфальтенов (5 мас.%) и ЛГКК оказались более стабильными в области высоких концентраций водной фазы. Так, при  $C_{H_2O} = 25$  мас.% и  $C_{Mo} = 2$  мас.% МЭ характеризовалась средним диаметром частиц дисперсной фазы около 200 нм и стабильностью при хранении в течение 24 ч. Стабилизированные асфальтенами эмульсионные системы были нанодисперсными, но средний диаметр частиц в них увеличивался во времени, поэтому их следует классифицировать, скорее, как обращенные миниэмульсии, а не как микроэмульсии. Результаты исследования МЭ, стабилизированных асфальтенами в среде ЛГКК и дисперсий частиц оксидов металлов, полученных путем их терморазложения, представлены в табл. 2. Видно, что увеличение  $C_{АСФ}$  с 2,5 до 5,0 мас.% практически не влияет на средний диаметр частиц как в МЭ, так и после их терморазложения, а индекс полидисперсности синтезированных частиц с уменьшением  $C_{АСФ}$  увеличивается, что говорит о формировании частиц с более широким разбросом по размерам. Замена асфальтенов на исходный гудрон (в расчете на 5 мас.% асфальтенов) привела к незначительному увеличению среднего диаметра капель в ОЭ, а диаметр синтезированных частиц  $MoO_3$  при этом увеличивался в два раза.

МЭ с  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$  в водной фазе при  $C_{АСФ} = 5,0$  мас.% также, как и с ПМА, характеризовались средним диаметром частиц в МЭ 200—250 нм и временем жизни более суток. Однако в образцах после т/о средний диаметр частиц в случае оксидов Ni и Co намного выше (528 и 503 нм соот-

Таблица 2

**Характеристики МЭ водного раствора прекурсора/[асфальтены+ЛГКК] ( $C_{Me} = 2$  мас.%,  $C_{H_2O} = 25$  мас.%) и дисперсий (частиц оксидов металлов), полученных путем термообработки МЭ при температуре 240 °С**

Углеводородная фаза МЭ	Водная фаза МЭ содержит	Средний диаметр капель МЭ, нм	Средний диаметр частиц оксида металла, нм	Индекс полидисперсности (PI)*
5 % асфальтенов в ЛГКК	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	199	303	0,223
2,5 % асфальтенов в ЛГКК	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	188	253	0,860
38 % гудрона в ЛГКК	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	242	518	1,100
5 % асфальтенов в ЛГКК	$Ni(NO_3)_3$	247	528	0,491
	$Fe(NO_3)_3$	924	557	1,432
	$Co(NO_3)_3$	230	504	1,512
	$Al(NO_3)_3$	218	256	0,464

\* При  $|PI| < 0,1$  образец монодисперсный, при  $|PI| > 0,3$  – полидисперсный.

Таблица 3

**Результаты гидроконверсии гудрона западно-сибирской нефти в присутствии различных катализаторов (температура 445 °С, давление 7,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород/сырье – 1000 н. л/л сырья)**

Прекурсор катализатора*	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Выход продуктов и значения конверсии, мас.%							
Газ	4,3	1,3	0,9	0,8	1,30	1,0	0,9
Фракция НК –180 °С	15,2	14,1	18,9	16,8	20,4	14,2	18,9
Фракция 180–350 °С	26,3	23,1	22,6	20,4	25,2	17,9	12,5
Фракция 350–520 °С	27,4	26,8	29,2	28,1	25,9	34,4	33,0
Фракция >520 °С	26,8	34,7	28,4	33,9	27,2	32,4	34,7
Кокс	4,3	0,5	0,8	0,3	9,1	0,2	0,2
Конверсия фракции 520 °С +	70,2	61,4	68,5	62,3	69,8	64,0	61,5

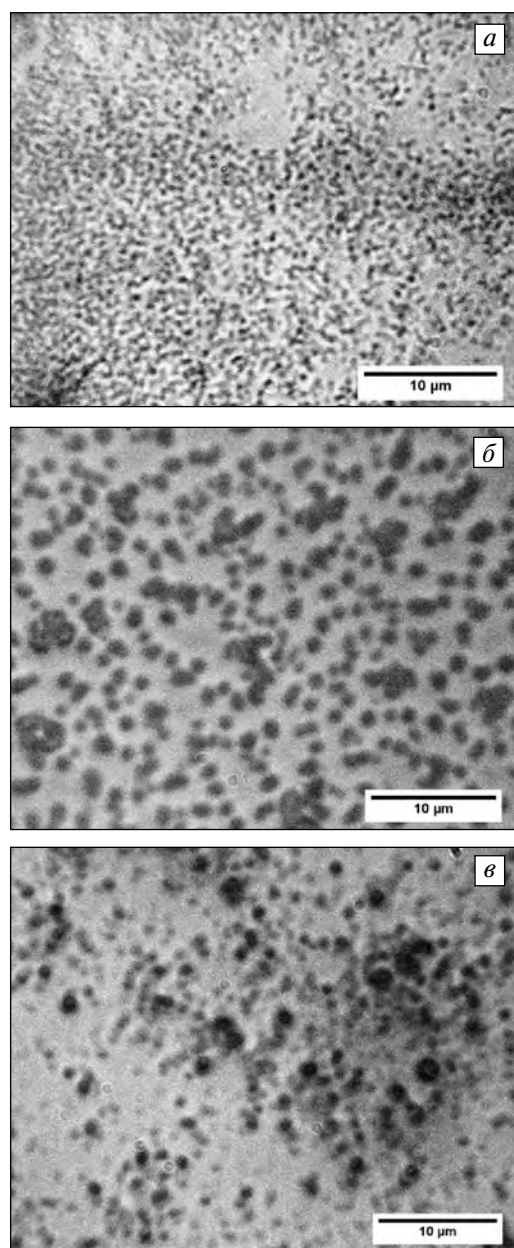
\* Состав прекурсора катализатора: *O* – без кат.; *A* – 0,05 мас.% Мо; *B* – 0,03 мас.% Мо + 0,02 мас.% Ni; *C* – 0,03 мас.% Мо + 0,02 мас.% Со; *D* – 0,05 мас.% Al; *E* – 0,03 мас.% Al + 0,02 мас.% Мо + 0,009 мас.% Со; *F* – 0,025 мас.% Al + 0,016 мас.% Мо + 0,009 мас.% Ni.

ответственно), а в случае оксида Al – 255 нм. В отличие от вышеописанных время жизни МЭ с  $Fe(NO_3)_3$  в водной фазе составило не более 1 ч, дисперсность МЭ приблизительно 900 нм. В образце после т/о наблюдалась седиментация и средний диаметр частиц в слое над осадком составил 557 нм. По данным оптической микроскопии, частицы оксидов Ni, Fe и Co (рис. 8) имеют округлую форму.

Введение в МЭ на основе ЛГКК толуольных и спирто-толуольных смол показало, что смолы плохо солибилизируют водную фазу в исследуемых системах. Так, разделение на водную и углеводородную фазы происходило сразу же после прекращения диспергирования.

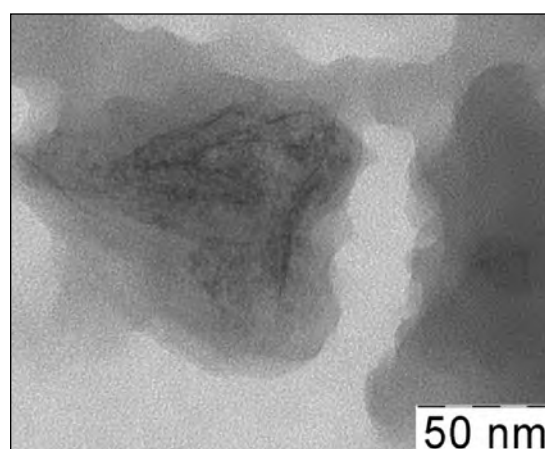
Эффективность наногетерогенных катализаторов,

синтезируемых из обращенных эмульсий с прекурсорами в среде гудрона западно-сибирской нефти, изучена в процессе гидроконверсии на пилотной установке. Содержание воды в сырьевых эмульсиях во всех экспериментах составляло 2 мас.%, содержание катализатора в расчете на сумму металлов – 0,05 мас.%. Результаты опытов приведены в табл. 3. Опыты проводили в специально подобранных условиях при приемлемом уровне коксообразования, необходимом для сравнительной оценки эффективности катализаторов в подавлении реакций полимеризации. Условия эксперимента: температура в реакторе 445 °С, давление 7,0 МПа, объемная скорость подачи сырья ( $v$ ) – 2 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $H_2$ /сырье – до 1000 н. л/л сырья.



**Рис. 8.** Изображения частиц оксида Ni (а), Fe (б) и Co (в), полученных терморазложением МЭ раствор прекурсора/[ас-фальтены + ЛГКК] при  $C_{\text{АсФ}} = 5,0$  мас. % (оптическая микроскопия)

Результаты (см. табл. 3) показали, что каталитическая активность соединений Al, Mo, Ni, Co существенно меняется при их комбинировании в составе катализатора гидроконверсии. Так, Al-содержащий катализатор (D) проявляет высокую активность в разрыве C—C связей и слабые гидрирующие свойства, о чем свидетельствует высокий выход легких дистиллятных продуктов и высокое коксообразование (9,1 мас. %), значительно превышающее выход кокса в опыте без катализатора.



**Рис. 9.** Изображение Mo-содержащих частиц в продукте гидроконверсии гудрона (просвечивающая электронная микроскопия)

Использование прекурсоров Al, Mo-содержащего катализатора в сочетании с Co- (E) или Ni-содержащим (F), повышает активность в реакции гидрирования и способствует снижению выхода кокса до 0,2 мас. %, что существенно ниже, чем наблюдали при гидроконверсии в присутствии однокомпонентного Mo-содержащего катализатора (A). Преимущество диспергированного катализатора ( $\text{MoS}_2$ , а также комбинированные Al, Mo, Co (Ni)-содержащие системы), синтезированного *in situ* в реакторе гидроконверсии из прекурсоров, состоит в эффективном ингибировании реакций поликонденсации, приводящих к отложениям кокса на стенках реактора. Повышенная активность ультрадисперсного катализатора обусловлена чрезвычайно высокой концентрацией активных каталитических центров в реакционной среде по сравнению с обычными нанесенными катализаторами. Применение  $\text{MoS}_2$  в составе комбинированных катализаторов значительно снижает выход продуктов поликонденсации, что является важным показателем для повышения продолжительности непрерывной работы установки гидроконверсии.

В результате термохимических превращений эмульсии прекурсора в реакционной среде образуются наноразмерные частицы с различными каталитическими свойствами [1, 14]. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в продуктах после гидроконверсии в присутствии  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в гидрогените обнаружены частицы  $\text{MoS}_2$  со слоистой структурой, обнаруживаемой на изображениях боковых проекций в виде темных полос (изолированных или сгруппированных параллельно) протяженностью 10–50 нм и пе-

риодичностью 0,65 нм, характерной для трехатомного слоя MoS<sub>2</sub> (рис. 9).

## Заключение

Наноразмерные и ультрадисперсные частицы катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья получены из обращенных МЭ прекурсоров в углеродородных средах. Исследования показали, что на степень дисперсности получаемых суспензий существенное влияние оказывает природа дисперсионной среды и ПАВ. Для получения высокодисперсных частиц в дисперсионной среде парафиновой основы и легких нефтяных дистиллятах необходимо вовлекать синтетические и нативные ПАВ. Введение асфальтенов, выделенных из гудрона, в легкий газойль каталитического крекинга значительно улучшает стабильность и повышает дисперсность как исходных МЭ, так и получаемых на их основе суспензий. Наличие в сырье нативных ПАВ (асфальтенов и смол) при гидроконверсии гудрона способствует формированию из прекурсора в реакционной среде наноразмерных каталитических частиц, способствующих подавлению реакций полимеризации высокомолекулярных компонентов сырья. Эффективность получаемых наногетерогенных катализаторов повышается при использовании в качестве прекурсоров смесей солей с различными каталитическими компонентами.

Результаты исследования показывают высокую эффективность эмульсионного метода синтеза наногетерогенного катализатора. Такой подход является наиболее перспективным для осуществления гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в slurry- или blacking-реакторах с использованием ультрадисперсных и наноразмерных частиц катализаторов.

## Литература

1. *Kadiev Kh.M., Khadzhiev S.N., Kadieva M.Kh.* // *Petroleum Chemistry*, 2013, Vol. 53, No. 5, P. 298.
2. *Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh.* // *Advances in Colloid and Interface Science* 197–198. 2013. P. 132.
3. *Kadiev Kh.M., Khadzhiev S.N., Kadieva M.Kh.* // *Petroleum Chemistry*, 2013, Vol. 53, No. 6, P. 374.
4. *Хаджиев С.Н., Басин М.Б., Кричко А.А., Суворов Ю.П., Имаров А.К., Гречко В.И., Макарьев С.С., Юлин М.К., Москалева Т.В., Заманов В.В.* Патент SU 1830075, март 1991.
5. *Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Mezhdov V.Kh., Zarkesh J., Hashemi R., Masoudian Targhi S.K.* US 7585406 B2. Sep. 8, 2009.
6. *Solanki Jignasa N., Murthy Z.V.P.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 359. Issues 1–3, 20 April 2010. P. 31–38.
7. *Moulik S.P., Rakshit A.K.* Physicochemistry and applications of microemulsions. *J Surf Sci Tech* 2006;22:159–86.
8. *Tovstun S, Razumov V.* Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions. *Russian Chemical Reviews* 2011; 80 (10): 953–71.
9. *Mucos-Espn R., Weiss C.K., Landfester K.* // *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17 (2012) 212–224.
10. *Kiran SK, Acosta EJ, Moran K.* // *J. Colloid Interface Sci* 2009;336:304–13.
11. *Czarnecki J., Moran K.* // *Energ. Fuel* 2005;19:2074–9.
12. *Szymula M, Marczewski A.W.* // *Appl. Surf. Sci.* 2002;196:301–11.
13. *Кадиев Х.М.* // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (2011 г, Волгоград), Т. 4. С. 149.
14. *Кадиев Х.М., Магомадов Э.Э., Кадиева М.Х.* // Сборник тезисов IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород 18–21 сентября, 2012 г.). С. 18.
15. *Bagwe R.P, Khilar K.C.* Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT. *Langmuir* 1997;13:6432–8.
16. *Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006;128–130:5–15.
17. *Kowlgi K., Lafont U., Rappolt M., Koper G.* // *Journal of Colloid and Interface Science* 372 (2012) 16–23.
18. *Kadieva M.Kh., Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Yakovenko T.V.* // *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51. Issue 6. P. 426.