

РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРЕКУРСОРА СУСПЕНЗИОННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2023 г. М. Я. Висалиев^{1,*}, А. У. Дандаев¹, А. Е. Батов¹, К. И. Дементьев¹, Х. М. Кадиев¹

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

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

Поступила в редакцию 10 декабря 2023 г.

После доработки 17 декабря 2023 г.

Принята к публикации 19 декабря 2023 г.

Изучены закономерности двухстадийной регенерации суспензионного катализатора гидроконверсии, выделенного в составе твердого порошка из вакуумного остатка дистилляции продукта гидроконверсии смеси гудрона и полимерных отходов. На 1-ой стадии исследовано низкотемпературное окисление сульфидов Мо. Показано, что при температуре 250–400°C в зависимости от продолжительности термообработки (от 30 до 150 мин) достигается высокая степень окисления сульфидов Мо в кислородные соединения высшей валентности молибдена, что подтверждается степенью перехода оксидов Мо в аммиачный раствор на второй стадии при выщелачивании полученных на 1-ой стадии продуктов окисления. Результаты исследований показали, что метод низкотемпературного окисления концентрата катализатора в составе нерастворимого в толуоле остатка гидроконверсии смеси гудрона и полимерных отходов позволяет практически полностью (>95%) извлечь соединений молибдена методом выщелачивания 10%-ным водным раствором аммиака.

Ключевые слова: гидроконверсия, окисление, выщелачивание, дисульфид молибдена, извлечение

DOI: 10.31857/S0028242123060035, **EDN:** RTCVOT

Острая проблема переработки тяжелых видов углеводородного сырья привела к созданию катализаторов нового поколения, представляющих собой стабилизированную в сырье суспензию наноразмерных частиц, преимущественно на основе сульфидов Мо. В ИНХС РАН разработана технология получения суспензионного катализатора и применения его в процессе переработки тяжелых нефтяных остатков (мазута, гудрона, битума) [1–3] и их смесей с полимерными отходами [4] методом гидроконверсии с получением более 95% дополнительных компонентов сырья для производства моторных топлив и нефтехимии. Уникальность данной технологии заключается в использовании в качестве катализатора суспензии стабилизированных в углеводородной среде без твердого носителя частиц сульфидов Мо, образующихся в реакционной зоне из прекурсора – парамолибдата аммония [2]. Катализатор многократно циркулирует в системе вместе с непревращенным остатком гидроконверсии, в результате этого в нем накапливаются

кроме Мо соединения других металлов, содержащихся в исходном сырье, и частицы кокса, в связи с чем непревращенный остаток частично выводится из системы и направляется на регенерацию прекурсора катализатора [5, 6].

Расход катализатора обычно не превышает 100–200 ppm Мо в расчете на сырье. Однако, относительно высокая стоимость соединений молибдена обуславливает необходимость разработки специальных методов регенерации прекурсора катализатора и возврата его в процесс. Как правило, содержание Мо в суспензии в непревращенном вакуумном остатке гидроконверсии не превышает 1%, поэтому требуется предварительное концентрирование в нем металлов перед их извлечением. Суспензию, содержащую углеводороды и отработанный катализатор, смешивают с растворителем, пригодным для экстракции органических соединений с осаждением твердой фазы, содержащей металлы и кокс [6–8].

В остатках гидроконверсии углеродсодержащего органического сырья молибден присутствует в форме каталитически активной фазы – в виде гексагонального и тригонального сульфидов Мо [9–11]. Известно, что для перевода сульфидов Мо в раствор необходимо провести их окисление с получением оксидов молибдена высшей валентности (MoO_3 , H_2MoO_4), либо молибдатов щелочных элементов (CaMoO_4 , Na_2MoO_4 и т.д.). Для этого используют либо метод сжигания концентрата отработанного катализатора [12], либо окисления действием водных растворов сильных окислителей (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , HCl) [6, 13, 14].

При применении жидких окислителей достигается высокая степень окисления, практически полное извлечение соединений молибдена в раствор прекурсора катализатора [6, 13, 15], однако это требует повышенных затрат на реагенты, создание специального оборудования, емкостей, стойких к воздействию кислот и усложняется схема процесса. Следует отметить, что получаемый раствор прекурсора катализатора будет содержать примеси соединений других металлов (ванадия, никеля, железа и др.), присутствующих в исходном сырье.

Применение метода сжигания при высокой температуре представляется технологически и экономически более выгодным, поскольку не требует использование дополнительно дорогостоящих реагентов, специального оборудования на стадии окисления. Однако следует отметить, что высокотемпературное окисление приводит к образованию сплавов оксидов молибдена с другими металлами (V, Ni, Fe и др.), содержащимися в исходном сырье, которые выщелачиваются аммиачным раствором вместе с Мо в раствор парамолибдата аммония, снижая чистоту прекурсора.

При низкотемпературном окислении процесс будет проводиться при температурах, исключающих образование летучих соединений молибдена, не потребуются создание системы улавливания летучих частиц, а также не будут образовываться сложные смесевые оксиды (сплавы) молибдена с другими металлами (см. выше), присутствующими в исходном сырье и в выделенном из остатка дистилляции продуктов гидроконверсии концентрате отработанного катализатора [16].

Цель исследования – определение условий низкотемпературного окисления концентрата отрабо-

танного катализатора с последующим выщелачиванием молибдена из окисленного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья при выделении концентрата катализатора для проведения исследований по низкотемпературному окислению MoS_2 с последующим выщелачиванием соединений молибдена использовали остаток вакуумной дистилляции гидроконверсии смеси гудрона Западно-сибирских нефтей и полимерных отходов, полученный по методике, описанной авторами в работе [17]. Гидроконверсию проводили при следующих условиях: температура реакции – 440°C ; давление водорода – 7.0 МПа; соотношение H_2 : сырье = 1000 нл/л; объемная скорость подачи сырьевой смеси – 1 ч^{-1} ; прекурсор катализатора – обратная эмульсия парамолибдата аммония с содержанием Мо = 0.05% в расчете на сырье.

Выделенный из продуктов гидроконверсии вакуумный остаток характеризуется высокой плотностью (1012.4 кг/м^3), содержание смол и асфальтенов составляет более 60%, коксумость – 42.8%, концентрация молибдена – 0.185% (табл. 1).

Для повышения содержания Мо и снижения содержания органических компонентов в исследуемом образце из вакуумного остатка выделяли методом осаждения ароматическим растворителем (с последующей фильтрацией) концентрат отработанного катализатора в виде твердого порошка – нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ).

В качестве растворителя использовали химически чистый толуол (х.ч.) чистотой 99.8% по ТУ 2631-020-44493179-98. В экстрактор (стеклянная плоскодонная колба на 1000 мл) загружали вакуумный остаток (остаток $>500^\circ\text{C}$) и толуол при соотношении, равном 1 : 4, включали перемешивание и нагрев. Температуру смеси держали на уровне 90°C в течение 0.5 ч, после чего смесь подвергли фильтрации. Фильтрацию проводили в воронке Бюхнера под вакуумом. В качестве фильтрующего элемента использовали бумажный фильтр («синяя лента» марки FILTRAK). Фильтр с остатком промывали толуолом до тех пор, пока фильтрат не становится бесцветным. Остаток на фильтре сушили при температуре 130°C в течение 1 ч. Выход НРТ составлял 1.64 мас. %. В его составе помимо Мо содержатся V и Ni (табл. 2).

Таблица 1. Состав и свойства вакуумного остатка гидроконверсии

Наименование показателей качества, единицы измерения	Значение показателей
Плотность при 20°C, кг/м ³	1012.4
Температура плавления, °C	103
Вязкость динамическая, Па · с при температуре:	
100°C	39.80
120°C	3.53
140°C	0.68
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	42.80
Групповой состав, мас. %	
парафино-нафтяные углеводороды	8.50
ароматические углеводороды	26.70
смолы	34.40
асфальтены	30.40
Содержание элементов, мас. %	
C	88.68
H	4.13
S	2.85
N	1.09
O	3.03
Mo	0.185
V	0.021
Ni	0.0093
Выход НРТ, мас. %	1.64

Таблица 2. Элементный состав порошка нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ)

Проба №	Содержание, мас. %							
	Mo	V	Ni	C	H	S	N	O
1	12.69	1.27	0.577	24.52	2.41	26.89	2.03	29.61
2	15.79	1.31	0.534	24.17	2.32	28.72	2.08	25.08
3	13.42	1.28	0.562	24.26	2.17	26.35	2.04	29.92
Средние значения	13.97	1.28	0.558	24.32	2.30	27.32	2.05	28.2

По содержанию Mo в вакуумном остатке (табл. 1) и элементному составу НРТ (табл. 2) рассчитывали баланс по Mo, который показал, что Mo практически полностью переходит в НРТ; незначительные потери Mo при фильтрации, по-видимому, связаны с прохождением наноразмерных частиц сульфидов Mo через фильтрующий элемент.

Фазовый состав отработанного катализатора в НРТ исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK_α -излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга-Брентано

в режиме непрерывного θ – 2θ -сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 80° , скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$, шаг сканирования – 0.04° (рис. 1). Обработку экспериментальных дифрактограмм вели по программе MDI Jade 6.5, фазовый состав идентифицировали с использованием базы дифракционных данных ICDDPDF-2.

Отсутствие сигналов V и Ni на рентгенограмме НРТ объясняется, по-видимому, рентгеноаморфным состоянием их соединений (рис. 1). Молибден в образце сосредоточен в виде двух кристаллических фаз – MoS_2 и MoO_2 . Также на спектре рентгенограммы образца присутствуют интенсивности,

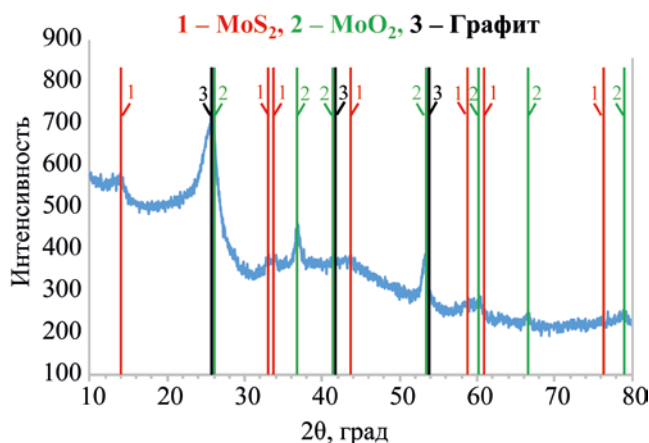


Рис. 1. Рентгенограмма нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ).

соответствующие графитизированному углероду (частицы кокса).

Термообработку НРТ проводили в лабораторной муфельной печи марки «SNOL». Образцы исходного продукта (объекта исследований), представляющие собой твердые порошки черного цвета, загружали в лабораторные фарфоровые лодочки, соблюдая следующие условия:

- толщина слоя навески ≈ 0.5 см;
- одинаковая массовая загрузка;
- перемешивание образца стеклянной палочкой через каждые 5 мин.

Выход окисленного остатка (ОО) термообработки (Q_t^T) при определенной температуре (T) и продолжительности обработки (τ) определяли по соотношению:

$$Q_t^T = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \times 100, \quad (1)$$

где Q_1 и Q_2 – количества исходной взятой навески и полученного остатка термообработки соответственно.

Содержание кислорода и других не идентифицированных соединений металлов (C_O , мас. %) определяли по формуле:

$$C_O = 100 - C_C - C_H - C_S - C_N - C_{Mo} - C_{Ni} - C_V, \quad (2)$$

где C_C , C_H , C_S , C_N , C_{Mo} , C_{Ni} , C_V – содержание С, Н, S, N, Mo, Ni, V в образце.

Оценка количественного перехода соединений углерода (Q_C^g) и серы (Q_S^g) в газовую фазу рассчитывали по уравнениям:

$$Q_C^g = \frac{(Q_C^1 - Q_C^2)}{Q_C^1} \times 100, \quad (3)$$

$$Q_S^g = \frac{(Q_S^1 - Q_S^2)}{Q_S^1} \times 100, \quad (4)$$

где Q_C^1 и Q_C^2 , – соответственно, весовое содержание углерода в исходной взятой навеске НРТ и полученной после термообработки, г; Q_S^1 и Q_S^2 – соответственно, весовое содержание (в граммах) серы в исходной взятой навеске НРТ и полученной после термообработки, г.

В качестве выщелачивающего реагента использовали 10%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ГОСТ 3760-79). Выщелачивание проводили в стеклянной колбе при температуре 55°C и постоянном перемешивании на лабораторной электрической плитке с магнитным перемешиванием в течение 2 ч. Для предотвращения потери концентрации аммиака в нагреваемой и перемешиваемой суспензии остатка термообработки и смесового аммиачного раствора, колбу оборудовали обратным холодильником. Расход аммиачного раствора составлял 10 г на 1 г остатка. Полученную суспензию подвергали фильтрации с использованием фильтровальной беззольной бумаги марки «синяя лента», осадок на фильтре промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и определяли массу осадка.

Материальный баланс потоков выщелачивания окисленного остатка термообработки НРТ приведен в ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния температуры и продолжительности термообработки на состав получаемых остатков

Зависимость степени окисления MoS_2 , MoO_2 в MoO_3 от температуры и продолжительности тер-

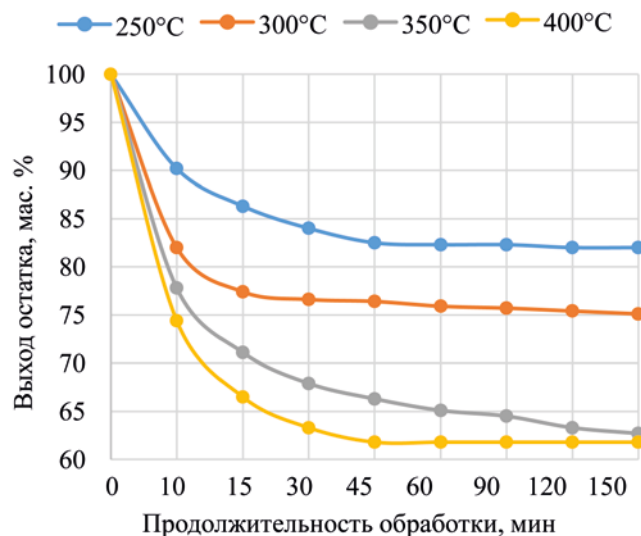
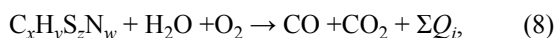
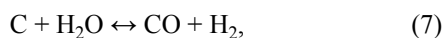
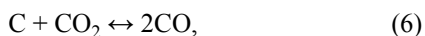


Рис. 2. Зависимость выхода окисленного остатка от температуры и продолжительности термообработки.

мообработки исследовали в интервале температур 250–400°C при длительности от 10 до 150 мин (рис. 2).

Процесс окисления НРТ протекает со снижением массы образца; при этом скорость потери массы в значительной степени зависит от температуры и продолжительности термообработки. Потеря массы косвенно характеризует глубину протекания реакций окисления и может служить критерием завершения окислительных реакций при заданной температуре.

Снижение массы НРТ при окислении объясняется протеканием реакций с образованием CO , CO_2 , H_2 и других газообразных соединений при окислении концентрата катализатора (уравнения (5)–(8)):



где $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{N}_w$ – условное обозначение органических веществ в НРТ; ΣQ_i – газообразные вещества (CH_4 , C_2H_4 , COS , HCN , NH_3 , H_2S и др.), образующиеся из $\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z\text{N}_w$ за исключением H_2 , CO , CO_2 [18].

Следует отметить, что при температуре 200°C на всем интервале длительности термообработки потеря массы образца сохранялась постоянной и составляла около 2 мас. %. По-видимому, при данной температуре протекали преимущественно реакции испарения растворенных газов.

Наиболее интенсивно окислительные реакции во всем интервале температур 250–400°C протекают в первые 45 мин. При этом с ростом температуры повышается скорость потери массы (рис. 2). При увеличении температуры до 250°C, начиная с минимальной точки продолжительности термообработки (10 мин), наблюдается существенное увеличение потери массы, достигая около 10 мас. %. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки до 45 мин достигается максимум потери массы, равный 17.5–18 мас. %. Дальнейшее увеличение потери массы образца наблюдается только при повышении температуры до 300°C и составляет около 23.5 мас. %. При указанной температуре (300°C) увеличение продолжительности с 45 до 150 мин не дает существенного снижения массы. Результаты исследования показывают, что значительная степень окисления достигается при температуре выше 350°C. Наиболее полное окисление происходит при максимальной потере массы НРТ 38.2 мас. %, т.е. выход окисленного остатка (зольность) исследуемого образца НРТ составляет 61.8 мас. % при температуре 400°C и продолжительности окисления 45 мин.

На основании данных рис. 2 и табл. 3 по уравнениям (3) и (4) проведена оценка количественного перехода соединений углерода и серы в газовую фазу. Результаты расчетов графически представлены на рис. 3 и 4. Данные, приведенные на этих рисунках, являются средними значениями нескольких экспериментов.

В зависимости от температуры и длительности выдержки образца в зоне выбранной температуры термообработки НРТ-реакции окисления углерод- и серосодержащих соединений протекают с разной скоростью (рис. 3 и 4). Так, при температуре термообработки 400°C отчетливо наблюдается резкий рост перехода C и S в газовую фазу, достигая максимума за 45–50 мин. Следует отметить, что увеличение продолжительности термообработки более эффективно, по сравнению с повышением температуры, влияет на увеличение степени перехода C

Таблица 3. Элементный состав остатков, полученных после окисления выделенного твердого порошка НРТ

Продолжительность окисления, мин	Температура окисления, °С	Содержание элементов в окисленном остатке НРТ, мас. %							
		Mo	V	Ni	C	H	S	N	O и др.
10	250	16.76	1.36	0.589	19.42	1.12	23.15	1.52	36.08
	300	16.90	1.54	0.686	19.72	1.00	18.93	1.36	39.86
	350	18.16	1.62	0.711	19.38	0.90	14.68	1.20	43.35
	400	18.44	1.73	0.753	18.11	0.80	14.32	1.04	44.81
15	250	15.79	1.44	0.626	18.23	0.72	16.70	1.21	45.29
	300	17.88	1.65	0.714	17.98	0.90	16.78	1.12	42.97
	350	19.28	1.72	0.753	17.80	0.71	14.08	1.03	44.63
	400	20.12	1.78	0.787	15.71	0.66	13.93	1.28	45.73
30	250	16.65	1.52	0.664	16.73	0.85	14.82	0.94	47.80
	300	18.02	1.64	0.703	15.58	0.60	13.53	0.75	49.17
	350	20.26	1.84	0.815	17.55	0.68	13.43	0.75	44.68
	400	21.65	1.96	0.859	11.29	0.48	2.42	0.62	60.72
45	250	16.76	1.52	0.658	14.75	0.54	13.22	1.00	51.54
	300	17.98	1.64	0.716	13.01	0.49	11.10	0.76	54.30
	350	20.47	1.88	0.817	15.55	0.40	9.46	0.55	50.87
	400	21.96	2.01	0.883	11.30	0.45	0.28	0.79	62.33
60	250	17.04	1.57	0.707	12.83	0.54	10.14	0.56	56.61
	300	18.01	1.65	0.703	12.88	0.54	7.88	0.50	57.84
	350	21.51	1.96	0.848	10.13	0.25	6.96	0.24	58.10
	250	16.21	1.59	0.686	8.17	0.28	8.35	0.30	64.42
90	300	18.30	1.70	0.737	4.84	0.11	5.95	0.13	68.23
	350	21.57	1.97	0.851	6.46	0.10	2.55	0.10	66.40
	250	17.35	1.50	0.682	10.52	0.14	8.19	0.23	61.40
120	300	18.58	1.69	0.731	3.63	0.10	3.34	0.10	71.83
	350	21.97	2.01	0.874	2.96	0.55	0.79	0.53	70.31
	250	16.62	1.57	0.664	2.56	0.26	3.98	0.30	74.04
150	300	18.75	1.68	0.753	1.55	0.12	1.75	0.13	75.27
	350	22.35	2.02	0.898	1.12	<0.1	0.52	<0.1	73.09

и S в газовую фазу во всем интервале температур термообработки. При этом, чем ниже температура термообработки НРТ, тем меньше C и S переходят в газовую фазу при равном времени выдержки образца при заданной температуре.

Таким образом, в образцах НРТ, окисленных за 45–50 мин при температуре 400°C достигнута высокая степень окисления органических компонентов и сульфидов Mo с образованием оксидов; полученные в этих условиях окисленные остатки могут быть использованы для полного извлечения молибденсодержащего прекурсора катализатора.

Для оценки степени извлечения соединений Mo, V и Ni в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии в зависимости от температуры и

времени термообработки НРТ, проведены исследования по выщелачиванию окисленных при разных условиях зольных остатков термообработки НРТ.

Исследование возможности прямого извлечения выщелачиванием соединений Mo из исходной смеси НРТ (без термообработки), а также из остатка, окисленного при температуре термообработки 200°C в течение 150 мин, показали, что при действии водного раствора аммиака степень извлечения соединений Mo в раствор прекурсора катализатора низкая и составляет 5.85 и 23.0 мас. % соответственно. Для исследования закономерностей выщелачивания Mo использовали окисленные остатки, полученные при более высокой температуре 250–400°C (табл. 4).

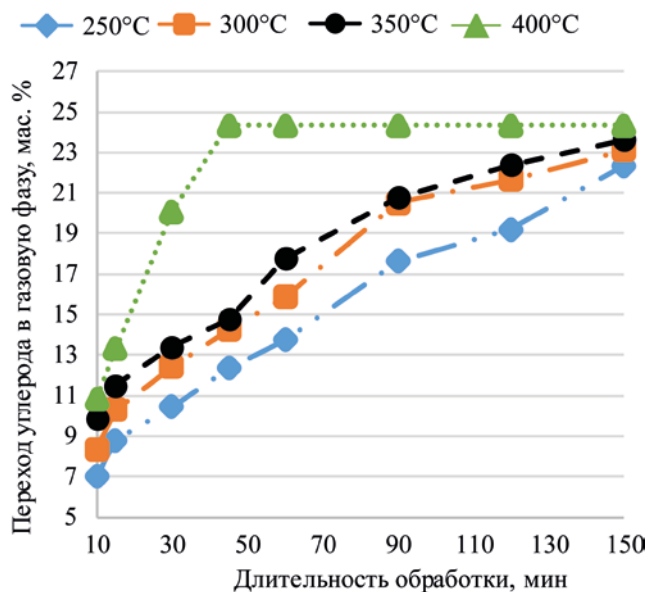


Рис. 3. Переход углерода в газовую фазу по реакции (4).

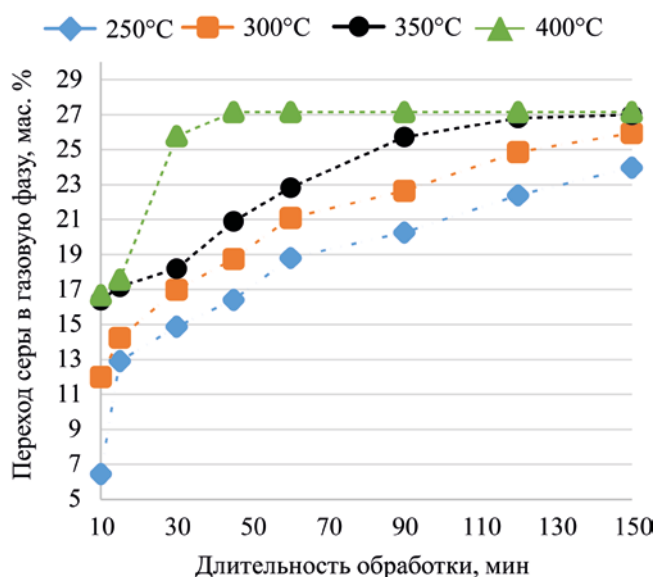


Рис. 4. Переход соединений серы в газовую фазу.

Результаты исследования показывают, что закономерности перехода Mo в раствор прекурсора идентичны переходу углерода и серы в газовую фазу, которые характеризуют полноту окисления сульфидов Mo в концентрате катализатора. С повышением температуры и продолжительности термообработки НРТ увеличивается переход продуктов окисления S в газовую фазу – при температуре термообработки 400°C за 50 мин достигается полное окисление сульфидов Mo; дальнейшее повышение продолжительности термообработки не приводит к росту перехода серы в газовую фазу (рис. 4).

Анализ данных по выщелачиванию Mo из окисленных остатков НРТ (табл. 4 и рис. 5) показывает, что количество Mo, переходящего в раствор прекурсора катализатора, при одинаковом времени выщелачивания возрастает с повышением температуры термообработки НРТ. Максимальное извлечение Mo из окисленного при 400°C остатка НРТ достигается за 45 мин и составляет 95.1%, дальнейшее увеличение времени реакции выщелачивания не дает прироста количества Mo, переходящего в раствор прекурсора катализатора.

Стоит отметить, что в раствор прекурсора вместе с Mo извлекаются соединения V и Ni, количество которых возрастает с повышением температуры и времени термообработки исходного остатка

НРТ. По содержанию металлов в исходном НРТ (табл. 2) и в окисленных остатках (табл. 3) рассчитаны данные по степени извлечения соединений V и Ni в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии (табл. 5). Показано, что в раствор прекурсора переходит около 15% соединений V и столько же Ni (от их содержания в окисленном в течение 45 мин при 400°C концентрате катализатора).

Таким образом, в процессе гидроконверсии в тяжелом вакуумном остатке концентрируются металлы и соединения молибдена в сульфидной форме.

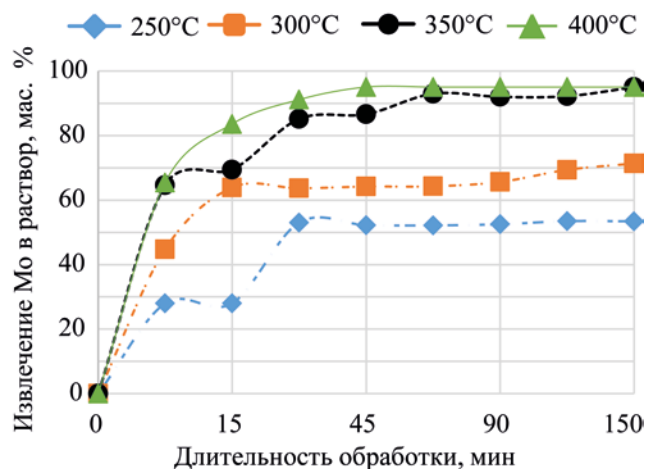


Рис. 5. Извлечение Mo в раствор из окисленного остатка НРТ.

Таблица 4. Баланс выщелачивания Мо из окисленных остатков в зависимости от температуры и времени термообработки (ТО) твердого порошка НРТ

П/п	Наименование продуктов	Окисление при 250°C							
	Время ТО, мин	10	15	30	45	60	90	120	150
Взято на выщелачивание, мас. %									
1	Окисленный остаток	3.90	3.14	3.25	2.47	2.83	2.50	2.67	2.81
	в т.ч. Мо	16.76	15.79	16.65	16.76	17.04	16.21	17.35	16.62
2	Аммиачный раствор	39.66	31.40	32.87	24.78	28.38	25.74	27.04	28.29
3	Вода на промывку	56.44	65.46	63.88	72.76	68.80	71.76	70.29	68.91
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Получено после фильтрации, мас. %									
1	Фильтрат	96.44	97.34	97.57	98.12	97.86	98.14	98.01	97.87
	в т.ч. Мо	0.19	0.21	0.28	0.22	0.26	0.22	0.25	0.25
2	Твердый остаток	3.56	2.66	2.43	1.88	2.14	1.86	1.99	2.13
	в т.ч. Мо	13.22	10.81	10.83	10.48	10.7	10.22	10.83	10.19
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Окисление при 300°C									
	Время ТО, мин	10	15	30	45	60	90	120	150
Взято на выщелачивание, мас. %									
1	Окисленный остаток	3.73	3.19	2.85	4.03	3.43	4.52	3.17	3.46
	в т.ч. Мо	16.90	17.88	18.02	17.98	18.01	18.30	18.58	18.75
2	Аммиачный раствор	37.34	31.75	29.04	40.69	34.84	45.72	31.85	34.68
3	Вода на промывку	58.93	65.06	68.10	55.28	61.73	49.75	64.98	61.86
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Получено после фильтрации, мас. %									
1	Фильтрат	97.30	98.08	98.42	97.88	97.95	97.37	98.54	97.97
	в т.ч. Мо	0.29	0.36	0.33	0.47	0.41	0.56	0.41	0.47
2	Твердый остаток	2.70	1.92	1.58	2.12	2.05	2.63	1.46	2.03
	в т.ч. Мо	12.89	11.41	11.79	12.29	10.76	10.82	12.32	9.18
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Окисление при 350°C									
	Время ТО, мин	10	15	30	45	60	90	120	150
Взято на выщелачивание, мас. %									
1	Окисленный остаток	3.31	2.77	3.84	2.50	2.47	3.62	1.68	2.98
	в т.ч. Мо	18.16	19.28	20.26	20.47	21.51	21.57	21.97	22.35
2	Аммиачный раствор	33.17	27.66	38.43	24.77	24.91	36.35	20.17	29.86
3	Вода на промывку	63.51	69.57	57.74	72.73	72.62	60.03	78.15	67.16
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Получено после фильтрации, мас. %									
1	Фильтрат	98.26	98.64	98.46	99.25	99.49	99.35	99.65	99.53
	в т.ч. Мо	0.347	0.402	0.672	0.457	0.491	0.722	0.341	0.635
2	Твердый остаток	1.74	1.36	1.54	0.75	0.51	0.65	0.35	0.47
	в т.ч. Мо	14.99	10.01	7.50	7.58	8.38	9.64	8.12	7.01
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Окисление при 400°C									
	Время ТО, мин	10	15	30	45				
Взято на выщелачивание, мас. %									
1	Окисленный остаток	3.31	2.77	3.84	2.50				
	в т.ч. Мо	18.44	20.12	21.65	21.57				
2	Аммиачный раствор	33.17	27.66	38.43	24.77				
3	Вода на промывку	63.51	69.57	57.74	72.73				
	Итого:	100.00	100.00	100.00	100.00				
Получено после фильтрации, мас. %									
1	Фильтрат	98.26	98.64	98.46	99.25				
	в т.ч. Мо	0.41	0.472	0.769	0.722				
2	Твердый остаток	1.74	1.36	1.54	0.75				
	т.ч. Мо	12.14	6.690	4.770	9.64				
	Итого:	100.00	100.000	100.000	100.000				

Таблица 5. Переход соединений V и Ni в раствор прекурсора катализатора при выщелачивании

Время обработки, мин	Переход V и Ni в раствор прекурсора, мас. %							
	250°C		300°C		350°C		400°C	
	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni
10	1.13	0	4.28	3.76	8.32	5.12	9.70	6.55
15	2.67	1.23	7.34	4.61	10.63	5.78	12.54	7.35
30	3.55	2.93	8.17	4.78	12.07	8.91	13.65	12.17
45	4.71	3.59	8.23	4.93	12.77	10.88	14.79	14.68
60	5.75	3.92	8.41	5.26	13.69	12.45	–	–
90	7.34	4.42	8.86	5.79	13.72	13.96	–	–
120	8.37	5.47	9.30	6.55	13.95	14.14	–	–
150	8.96	5.62	10.06	7.61	14.63	14.35	–	–

Регенерация прекурсора и возврат его в процесс в виде парамolibдата аммония включает несколько последовательных стадий, заключающихся в выделении из вакуумного остатка гидроконверсии твердой фазы, содержащей концентрат металлов (НРТ). На первой стадии сульфиды молибдена в составе НРТ окисляются с переводом в растворимую форму оксидов молибдена. На второй стадии молибден выщелачивается в виде водного раствора парамolibдата аммония, который возвращается в процесс гидроконверсии в качестве прекурсора катализатора.

Результаты исследования показали, что при температуре окисления 400°C при продолжительности термообработки от 45 мин достигается высокая степень окисления MoS_2 и MoO_2 в оксиды Mo высшей валентности, что обуславливает высокую степень перехода оксидов Mo в аммиачные растворы при последующем выщелачивании полученных продуктов термообработки НРТ. Метод низкотемпературного окисления отработанного катализатора в составе НРТ позволяет практически полностью (> 95 мас. %) извлечь соединения молибдена при последующем выщелачивании действием 10%-ного водного раствора аммиака.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Кадиев Х.М. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Висалиев Мурат Яхьяевич, и.о. с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

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

Батов Александр Евгеньевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0802-4077>

Дементьев Константин Игоревич, зам. директора, и.о. зав. лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем как эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062> [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.

- Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
2. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3–18. <https://doi.org/10.1134/S2414215816010056>. [Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: definition, state, and research prospects (review) // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 465–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>].
 3. Prajapati R., Kohli. K., Maity S.K. Slurry-phase hydrocracking of residue with ultradispersed MoS₂ catalysts prepared by microemulsion methods // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3905–3912. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00216>
 4. Грингольц М.Л., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Максимов А.Л., Финкельштейн Е.Ш. Химическая переработка полимерных отходов в моторное топливо и нефтехимическое сырье (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 475. <https://doi.org/10.31857/S002824212004005X> [Gringolts M.L., Dement'ev K.I., Kadiev Kh.M., Maksimov A.L., Finkel'shtein E.Sh. Chemical conversion of polymer wastes into motor fuels and petrochemical raw materials (a review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 751–761. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070051>].
 5. Maryam Safaei, Seyed Kamal Masoudian Targi. Effective parameters of Mo recovery from spent homogeneous nanocatalyst in slurry phase hydroconversion processes // Petroleum Science and Technology. 2022. V. P. 1546–1557. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2093369>
 6. Кадиев Х.М., Висалиев М.Я., Кадиева М.Х., Зекель Л.А., Дандаев А.У. Способ регенерации молибденсодержащего катализатора гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья // Патент РФ № 2683283 С1. 2019.
 7. Rahul S. Bhaduri. Process for recovering base metals from spent hydroprocessing catalyst // Patent US № 20090136399 A1. 2009.
 8. Baha E. Abulnaga, Jose Guitian, Sara Ouzts Lindsay. Process for recovering ultrafine solids from a hydrocarbon liquid // Patent US № 7674369 B2. 2010.
 9. Panariti N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 204. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00531-7)
 10. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. Исследование реакции активации водорода на наноразмерных частицах MoS₂ в условиях гидроконверсии // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 430–437. <https://doi.org/10.1134/S002824211804010X> [Kadiev K.M., Gyl'maliev A.M., Kadieva M.K., Khadzhiev S.N. Study of the hydrogen activation reaction on nanosized MoS₂ particles under hydroconversion conditions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 630–637. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080108>].
 11. Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // Catal. Sci. Tech. 2013. № 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/c2cy20448g>
 12. Amer Ashraf M. Hydrometallurgical recovery of molybdenum from Egyptian Qattar molybdenite concentrate // Physicochemical problems of mineral processing. 2011. V. 47. P. 105–112.
 13. Anderson C.G. The Optimization, design and economics of industrial NSC oxidative pressure leaching of complex sulfide concentrates // Intern. J. of Engineering and Science (IJES). 2013. V. 2. Issue 11. P. 1–16.
 14. Ashraf Bakkar, Mohamed M. El-Sayed Selemam, Mohamed M., Zaky Ahmed, Saeed Harb, Sami Goren, Eskander Howsawi. Recovery of vanadium and nickel from heavy oil fly ash (HOFA): A critical review // RSC Advances. 2023. P. 6327–6345. <https://doi.org/10.1039/D3RA00289F>
 15. Zeng L., Cheng C.Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2009. V. 98. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.03.010>
 16. Matthew Stephen Grimley. Method of metals recovery from refinery residues // Patent US № 20130078167 A1. 2013
 17. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е. Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магоматов 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. 140–149. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020057> [Kadiev K.M., Zekel' L.A., Kadieva M.K., Gyl'maliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Y., 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. Chemistry. 2020. V. 60. № 10. P. 1154–1163. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
 18. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. Термодинамический анализ состава продуктов газификации вакуумного остатка гидроконверсии тяжелых нефтяных фракций // Химия твердого топлива. 2011. № 1. С. 14–26 [Kadiev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Shpirt M.Ya., Khadzhiev S.N. Thermodynamic analysis of the gasification product composition of vacuum residuum from the hydroconversion of heavy crude fractions oil // Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 1. P. 12–24. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010058>].