

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

Соснин Глеб Андреевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРОВОГО КРЕКИНГА  
ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ  
ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Ni И Mo**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
канд. хим. наук., науч. сотр.  
Елецкий Петр Михайлович

Новосибирск – 2019

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Термическая переработка тяжелого нефтяного сырья .....	12
1.1.1 Газификация.....	14
1.1.2 Замедленное коксование.....	14
1.1.3 Флексикокинг и флюидкокинг.....	15
1.1.4 Висбрекинг .....	15
1.2 Термокаталитические процессы облагораживания тяжелого нефтяного сырья. ....	17
1.3 Гидрооблагораживание тяжелого нефтяного сырья.....	19
1.4 Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды .....	22
1.4.1 Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в среде субкритической воды (акватермолиз) .....	23
1.4.2 Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в сверхкритической воде.....	30
1.4.3 Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья.....	36
1.5 Основные подходы к регенерации дисперсных Мо-содержащих катализаторов гидрооблагораживания .....	45
1.6 Заключение .....	50
Глава 2. Экспериментальная часть .....	54
2.1 Объекты исследования .....	54
2.2 Методика приготовления дисперсий катализатора в тяжелой нефти.....	55
2.3 Методика эксперимента по каталитическому паровому крекингу тяжелой нефти в статическом режиме.....	56
2.4 Методика эксперимента по регенерации катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях .....	57
2.5 Физико-химические методы исследования исходной тяжелой нефти и продуктов облагораживания .....	59

Глава 3. Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти .....	63
3.1 Исследование процесса некаталитического термического и парового крекинга тяжелой нефти. ....	63
3.2 Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе никеля .....	65
3.3 Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе молибдена.....	72
3.4 Исследование влияния температуры и времени процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе молибдена .....	75
3.5 Сравнительные исследования процесса гидрокрекинга и парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсного молибденсодержащего катализатора в статическом режиме.....	82
Глава 4. Регенерация молибденсодержащего дисперсного катализатора парового крекинга путем слоевого сжигания.....	95
4.1 Исследование процесса регенерации молибдена из модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений.....	95
4.2 Исследование процесса регенерации Мо-содержащего катализатора из кокса, полученного в ходе каталитического парового крекинга тяжелой нефти .....	99
Выводы.....	106
Список сокращений и условных обозначений.....	109
Список литературы .....	110

## Введение

За последние два десятилетия наблюдается значительный рост энергопотребления в мире, при этом ожидается, что с 2015 по 2040 год потребление энергии продолжит свой рост и увеличится приблизительно в 2 раза [1]. Вышеуказанные тенденции и стабильное увеличение разработки запасов легких и средних нефтей неизбежно ведут к необходимости увеличения добычи и вовлечения в нефтепереработку нетрадиционного – тяжелого нефтяного сырья – ТНС (тяжелые и сверхтяжелые нефти, битумы, нефтяные сланцы и др.) [2]. По различным оценкам на нетрадиционное (тяжелое) сырье приходится от 70 до 80 % от общего объема разведанных запасов нефтяного сырья [3]. Себестоимость добычи тяжелого нефтяного сырья значительно выше, чем традиционного, что обусловлено, прежде всего, его высокой вязкостью. Серьезной проблемой является также то, что для перекачки как легкой, так и тяжелой нефти используется одна система трубопроводов, что приводит к ухудшению качества всей перекачиваемой нефти.

Одной из приоритетных задач отечественного нефтеперерабатывающего комплекса является увеличение глубины переработки нефти, решение которой может быть достигнуто путем вовлечения в структуру нефтепереработки ТНС и тяжелых остаточных фракций. Однако, их переработка сопряжена со значительными трудностями, главным образом обусловленными высокой вязкостью, значительным содержанием высокомолекулярных соединений, гетероатомов и металлов, а также низким содержанием водорода [4]. Данные особенности ТНС являются причиной общих проблем в их переработке – невысокого выхода светлых фракций и быстрой дезактивации катализаторов вследствие отложений металлов и образования кокса [5].

Облагораживание ТНС с получением полусинтетической нефти (ПСН) осуществляют с применением подходов, основанных на снижении содержания углерода в сырье, насыщении его водородом, либо их сочетания [6]. Процессы, основанные на снижении содержания углерода в сырье (деасфальтизация [7], замедленное коксование [8], висбрекинг [9] и FCC [10] и др.) в целом менее затратны, однако их основным недостатком является низкий выход ценных светлых фракций углеводородов. Использование гидрогенизационных процессов (HYVANH-процесс с неподвижным слоем катализатора [11], EST – сларри технология, LC-Fining – процесс с кипящим слоем катализатора [6] и др.) сопряжено с повышенными затратами, направленными на производство и повышенный расход молекулярного водорода, использование

устойчивых к дезактивации катализаторов и их регенерацию. Однако, стоит отметить, что столь существенные затраты позволяют добиться глубокой переработки ТНС с получением высококачественных продуктов с наименьшим выходом побочных.

В связи с необходимостью увеличения глубины переработки ТНС, ужесточающимися экологическими требованиями к нефтепродуктам и топливам, все большую актуальность приобретают исследования, направленные на поиск альтернативных гидропроцессам подходов, основанных на термических и термокаталитических превращениях ТНС в присутствии воды в различных фазовых состояниях [12]. Согласно литературным данным [4], помимо термокрекинга, в условиях паротеплового воздействия либо присутствии субкритической воды ( $T < 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) могут протекать следующие химические превращения с их участием: гидролиз эфирных, сульфидных и аминовых мостиков, гидрогенолиз гетероатомных соединений и гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов с участием водорода, образующегося в реакции парового риформинга СО и углеводородов. Также происходит процесс переноса водорода из воды в ТНС при взаимодействии с углеводородными радикалами. При этом, в данных условиях вода выступает не только как растворитель и катализатор гидролиза гетероатомных соединений, но и как ингибитор коксообразования за счет блокировки углеводородных радикалов [13]. Однако, низкие температуры процесса не позволяют достичь высокой степени облагораживания ТНС, таким образом данный процесс используется преимущественно для снижения вязкости. В случае использования сверхкритической воды (СКВ) ( $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 22,1\text{ МПа}$ ) наблюдается снижение выхода кокса (в проточном режиме возможно добиться отсутствия образования коксовых отложений [14]) и более высокий выход жидких продуктов по сравнению с термическим крекингом [15]. Однако, ввиду способности СКВ растворять оксидные пленки на поверхности металлов и дальнейшего их окисления происходит коррозия как катализаторов, так и материалов реакторов, что приводит к необходимости применения соответствующих конструкционных материалов и, следовательно, к высокой себестоимости использования СКВ в облагораживании ТНС. Использование воды в виде перегретого пара ( $T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P < 22,1\text{ МПа}$ ) позволяет повысить глубину облагораживания по сравнению с субкритической водой за счет увеличения температуры процесса и избежать проблем, связанных со свойствами СКВ. В данных условиях использование воды в термических превращениях ТНС, помимо снижения вязкости, средней молекулярной массы и

содержания гетероатомов в полученных продуктах, компенсирует дефицит водорода, что приводит к уменьшению коксообразования и, как следствие, увеличению выхода целевых продуктов. В результате достигается более глубокое и интенсивное превращение тяжелых компонентов нефтяного сырья, с меньшим выходом нежелательных побочных продуктов по сравнению с термическими процессами.

Используемые в облагораживании углеводородного сырья в присутствии воды катализаторы можно разделить на три основных категории: 1) дисперсные каталитические системы с размерами частиц 1–100 нм [16–18]; 2) грубодисперсные катализаторы на основе оксида железа (III) с размерами частиц более 10 мкм [19,20]; 3) нанесенные катализаторы с носителями различной природы [21–23]. Среди представленных каталитических систем следует выделить дисперсные катализаторы, полученные *in situ* в реакционных условиях, которые обладают рядом преимуществ при работе с ТНС: доступность высокодисперсных активных центров для крупных молекул реагентов при отсутствии блокировки пор, псевдогомогенность – стабилизация высокодисперсного состояния высокомолекулярными компонентами ТНС, а также минимизация диффузионных ограничений при массопереносе [24].

Разработка катализаторов облагораживания ТНС в присутствии воды и оптимизация их свойств являются перспективной и актуальной задачей. Обзор литературы показал, что исследования, посвященные применению дисперсных катализаторов в процессах облагораживания ТНС в присутствии воды представлены недостаточно. Однако, дисперсные каталитические системы с размерами частиц 1–100 нм, исходя из анализа литературных данных по процессам облагораживания углеводородного сырья как в присутствии воды, так и молекулярного водорода, являются наиболее актуальными для исследования.

**Актуальность темы исследования** обусловлена необходимостью разработки новых эффективных каталитических подходов к переработке ТНС, превосходящих термический крекинг по качеству и выходу ценных продуктов, а также поиском альтернативных водороду агентов для процессов гидрооблагораживания ТНС ввиду его высокой себестоимости.

**Целью работы** является исследование каталитического парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в присутствии дисперсных частиц на основе Ni и Mo.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния различных параметров (температура, содержание и тип катализатора) каталитического парового крекинга тяжелой нефти на выход и свойства продуктов облагораживания.
2. Сравнительное исследование свойств продуктов каталитического парового крекинга и гидрокрекинга в присутствии дисперсных катализаторов с определением особенностей каждого процесса.
3. Подбор условий регенерации Мо-содержащих дисперсных катализаторов, аккумулированных в коксе после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания коксовых отложений.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведено исследование каталитической активности дисперсных частиц на основе Ni и Mo в процессе парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в статическом режиме.
2. Впервые проведено сравнительное исследование эффективности применения Мо-содержащих дисперсных катализаторов, полученных разложением обратных нефтяных эмульсий *in situ* в процессах каталитического парового крекинга и гидрокрекинга.
3. Впервые изучено влияние реакционной среды на фазовый состав и морфологию Ni- и Мо-содержащих катализаторов, содержащихся в коксовых остатках процессов облагораживания тяжелой нефти.
4. Показана принципиальная возможность регенерации дисперсного Мо-содержащего катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания без значительных потерь Mo вследствие сублимации (менее 0,6 мас. %).

### **Теоретическая значимость работы**

Полученные в рамках данной работы результаты имеют важное значение для понимания основных закономерностей протекания облагораживания ТН в присутствии водяного пара и дисперсных катализаторов на основе различных металлов. Исследования

особенностей физико-химических свойств и структуры катализатора позволяют предположить роль воды и характер протекающих реакций в процессе облагораживания тяжелой нефти.

Подобранные условия регенерации дисперсных катализаторов на основе Мо позволяет практически количественно извлекать данный дорогостоящий компонент катализатора энерго- и экономически эффективным способом – слоевым сжиганием продуктов уплотнения каталитического парового крекинга.

### **Практическая значимость работы**

Рассматриваемые в данной работе новые каталитические системы облагораживания тяжелой нефти могут представлять интерес для промышленного применения при разработке новых перспективных технологий облагораживания тяжелого нефтяного сырья и тяжелых остатков в присутствии воды. Важным аспектом, рассмотренным в работе, является технология регенерации используемых в процессе облагораживания металлов со степенью извлечения более 99 мас. % с дальнейшим преобразованием их соединений в водорастворимую форму с возможностью повторного использования. Как теоретические, так и практические результаты проведенных исследований могут быть востребованы при оптимизации процессов, в которых используются дисперсные частицы катализатора, ввиду необходимости их извлечения и дальнейшей регенерации. Результаты работы могут быть использованы на ведущих нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях Российской Федерации.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- 1) Закономерности влияния основных параметров проведения процесса каталитического парового крекинга высокосернистой тяжелой нефти в статическом режиме в присутствии дисперсных частиц на основе никеля и молибдена на свойства и выход продуктов облагораживания.
- 2) Результаты сравнительного исследования свойств продуктов гидрокрекинга и парового крекинга в присутствии молибденсодержащего дисперсного катализатора с определением особенностей каждого процесса.



- 3) Результаты исследования влияния реакционной среды на фазовый состав и морфологию Ni- и Mo-содержащих катализаторов, содержащихся в коксовых остатках процессов облагораживания тяжелой нефти.
- 4) Условия регенерации дисперсного молибденсодержащего катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти, путем слоевого сжигания, позволяющие регенерировать предшественник катализатора без значительных потерь Mo вследствие сублимации (менее 0,6 мас. %).

#### **Личный вклад соискателя.**

Автору принадлежит значительная роль в выборе направлений исследований и постановке задач диссертационной работы. Автор принимал непосредственное участие в проведении исследований, в том числе в обработке и интерпретации данных, полученных в ходе физико-химических исследований катализатора и продуктов облагораживания нефтяного сырья, в систематизации результатов исследований и дальнейшей их подготовке к публикации в научных журналах.

#### **Оценка достоверности результатов.**

Достоверность результатов научных исследований подтверждается корректным использованием современных физико-химических методов с использованием сертифицированного оборудования, планированием проведения экспериментальных исследований, а также взаимодополняющим характером и высокой воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

#### **Апробация результатов работы:**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (EuropaCat-XII), 30 Aug - 4 Sep 2015; II Scientific-Technological Symposium “Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining”, 17-23 Apr 2016; Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», 20-24 ноября 2016; III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», 22-26 мая 2017; Fourth International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals, 04-08 Sep 2017, 13th European Congress on Catalysis, 27-

31 Aug 2017; III Scientific-Technological Symposium "Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining", 16-20 Apr 2018, 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XIV), 18 - 23 Aug 2019.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, 2 патента на изобретения РФ и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах, включает 22 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения (выводов) и библиографического списка из 177 источников.

## Глава 1. Литературный обзор

В связи с увеличением мировой потребности в моторных топливах, существенно возрастает необходимость использования в нефтепереработке нетрадиционного – тяжелого нефтяного сырья (ТНС), включающего в себя тяжелые нефти, природные битумы, тяжелые остаточные нефтяные фракции (гудрон, мазут), битуминозные пески и горючие сланцы. Хотя наиболее эффективное и экономичное решение этой проблемы в значительной степени зависит от ситуации в отдельной стране и компании, наиболее перспективные технологии включают превращение вакуумных остатков и тяжелой сырой нефти в легкие и средние дистилляты. Необходимость развития технологий глубокой переработки нефтяных остатков с максимальной отдачей от остаточного сырья обусловлена высокой добавленной стоимостью получаемых низкокипящих продуктов.

Высокая вязкость, повышенное содержание серы и металлов, а также асфальтово-смолистых компонентов, с характерным для них высоким содержанием серы, азота и кислорода в совокупности с низким содержанием либо полным отсутствием светлых фракций углеводородов осложняют работу с ТНС как на этапе добычи, так и на стадиях транспортировки и дальнейшей переработки [25]. Стоимость только добычи тяжелых нефтей и природных битумов в 3 – 4 раза выше, чем легких и средних нефтей [26]. Вследствие данных особенностей ТНС запасы нетрадиционного сырья разрабатываются в меньшей степени и их доля, которая по оценкам экспертов составляет от 70 до 80 % в разведанных мировых запасах [27], в дальнейшем будет только увеличиваться.

Традиционные подходы по переработке ТНС можно разделить на два типа: процессы, основанные на снижении содержания углерода в сырье и насыщение его водородом (рис. 1), либо их комбинирование [28]. К первому типу можно отнести деасфальтизацию (в некоторых работах [9] ее выносят в качестве отдельного типа – процессы разделения), термические процессы: газификация, коксование (замедленное, флексикокинг и др.), висбрекинг и каталитический крекинг, ко второму – гидрогенизационные процессы [29]. Далее представлено более детальное рассмотрение данных типов промышленных процессов переработки ТНС.

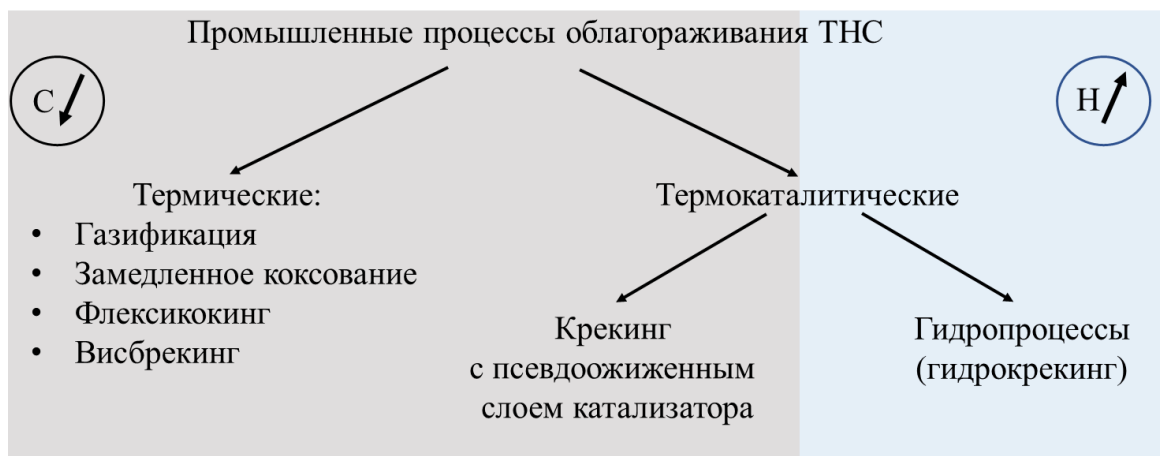


Рисунок 1 – Классификация основных промышленных процессов облагораживания тяжелого нефтяного сырья, связанных либо со снижением содержания углерода в сырье, либо его насыщением водородом.

### 1.1 Термическая переработка тяжелого нефтяного сырья

Термический крекинг – собирательное понятие группы процессов (висбрекинг, коксование и др.), являющихся важными для конверсии ТНС и, в частности, вакуумных остатков. Основными реакциями, которые происходят во время термической обработки сырья являются крекинг, дегидрирование, циклизация, ароматизация и конденсация. Обнаружено, что сырье с высоким содержанием парафинов дает высокий выход газойля посредством реакций крекинга [30,31], в то время как сырье с высоким содержанием смол и асфальтенов подвергается преимущественно деалкилированию, что приводит к высоким выходам газа, бензина и кокса (за счет конденсации). Типичные структурные изменения в ТНС во время термического крекинга [32] можно обобщить следующим образом:

- (1) уменьшение длины парафиновой цепи в насыщенных углеводородах.
- (2) деалкилирование ароматических соединений и смол, что приводит к уменьшению числа атомов углерода в алкильной цепи (уменьшение длины боковых цепей) с параллельным восстановлением нафтеновых колец. При этом увеличение общего числа атомов углерода в соединениях свидетельствует об реакциях их межмолекулярной конденсации.
- (3) увеличение содержания насыщенных соединений, уменьшение содержания ароматических веществ и смол, увеличение содержания асфальтенов. Также наблюдается нарушение термодинамической коллоидной стабильности нефтяной дисперсной системы, что, в свою очередь, приводит к дестабилизации асфальтенов

и дальнейшей их агрегации. Вероятный механизм агрегации асфальтенов связан с  $\pi$ - $\pi$ -перекрыванием между ароматическими слоями, водородными связями между функциональными группами и другими взаимодействиями с переносом заряда.

Термический крекинг углеводородов всегда сопровождается образованием отложений кокса на стенках печи, что приводит к увеличению перепада давления, снижению скорости теплопередачи и образованию локальных перегревов по причине неравномерного распределения коксовых отложений. Вышеуказанные явления приводят к уменьшению продолжительности пробега, снижению селективности, к производственным потерям и высоким эксплуатационным расходам. Данные эффекты еще более выражены при использовании ТНС ввиду особенностей их химического состава. Процесс формирования коксовых отложений включает в себя полимеризацию ненасыщенных радикалов, дегидрирование, последующее уменьшение удельного объема (уплотнение) и их окончательное превращение в кокс [33].

Было обнаружено, что реакции термического крекинга описываются кинетическими уравнениями от нулевого до первого порядка [34] и подчиняются соотношению типа Аррениуса:

$$v = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Энергия активации крекинга и образования кокса может варьироваться от 22 до 83 ккал/моль [34]. Энергию активации в уравнении (1) можно принять равной 50 ккал/моль, которая является энергией термического крекинга для соединения  $C_{15}$  [35]. ТНС включает в себя большое количество сложных органических соединений, и детальная кинетическая модель, включающая поведение каждого из компонентов при термическом крекинге нецелесообразна. Для таких систем используется метод группового агрегирования, который заключается в рассмотрении псевдокомпонент – групп компонент, объединенных на основе их физико-химических свойств, таких как температура кипения, растворимость, число атомов углерода и т. д. Кинетические модели можно разделить на два типа: на основе параллельных реакций и модели с параллельно-последовательными реакциями. Модели параллельных реакций рассматривают термический крекинг сырья без дальнейшего крекинга продуктов или изменения состава внутри сырья. Параллельно-последовательная модель учитывает также последовательные превращения продуктов.

Вышеуказанные свойства являются общими для всех термических процессов и, соответственно, распространяются на все нижеописанные процессы. Однако, стоит рассмотреть каждый процесс индивидуально, что даст представление о их достоинствах и недостатках и вытекающие из них особенности промышленной реализации.

### 1.1.1 Газификация.

Этот процесс заключается в полном крекинге остатков в газообразные продукты. Газификация остатков проводится при температурах превышающих 1000 °С (табл. 1) с получением синтез-газа, технического углерода и золы в качестве основных продуктов [36]. Ввиду невозможности контроля селективности при конверсии сырья, газификация не приобрела широкого распространения при переработке тяжелых остатков.

Таблица 1 – Промышленные некаталитические технологии облагораживания ТНС и их усредненные параметры

Технология	Условия процесса	
	Температура, °С	Давление, атм
Газификация	>1000	-
Замедленное коксование	480-520	≈6
Флексикокинг	480-570	-
Флюидкокинг	830-1000	<1
Висбрекинг	450-510	3,5-20

### 1.1.2 Замедленное коксование.

Замедленное коксование является одной из старейших разновидностей процесса термического крекинга – первая коммерческая установка введена в эксплуатацию на нефтеперерабатывающем заводе Whiting в Standard Oil Co. (Индиана) в 1930 году [8]. Название данного процесса происходит от того факта, что реакции крекинга протекают достаточно длительное время для завершения коксообразования в коксовых барабанах, специально предназначенных для аккумуляирования кокса. Нагревание происходит в печи для инициирования крекинга, но количественное протекание реакции происходит в огромных и высоких коксовых барабанах.

Данный процесс зарекомендовал себя в качестве предпочтительного варианта для переработки тяжелых остатков из-за присущей процессу гибкости (возможность переработки любого типа остатков) и низких капиталовложений [37]. Процесс обеспечивает практически полное удаление металлов при частичной конверсии в жидкие

продукты (нафта и дизельное топливо). Этот процесс дороже, чем деасфальтизация, но все же дешевле, чем другие термические процессы [38].

Ввиду отсутствия внешних источников водорода процесс коксования сопровождается переносом водорода от тяжелых к более легким молекулам, что приводит к образованию кокса и продуктов с более высоким содержанием водорода. В ходе данного перераспределения водорода при высокой температуре происходит значительное снижение отношения Н/С у «донорной» части сырья до значений между 0,5–1, что значительно увеличивает выход коксовых отложений. Именно низкое начальное содержание водорода в ТНС приводит к высоким выходам кокса и низким выходам более ценных жидких продуктов при подобного рода «диспропорционировании» сырья. Подобное соотношение продуктов реакции является основным недостатком этого процесса, однако, несмотря на это, замедленное коксование является одним из наиболее распространенных процессов для переработки нефтяных остатков.

### **1.1.3 Флексикокинг и флюидкокинг**

Данные процессы представляют собой коксование с псевдоожиженным слоем циркулирующего коксового теплоносителя, разработанные по аналогии с технологией FCC (крекинг с псевдоожиженным слоем катализатора). Флексикокинг и флюидкокинг являются сравнительно передовыми технологиями в переработке остатков [39]. В этих процессах циркулирующий кокс выполняет роль теплоносителя, а также служит реакционным центром для крекинга остатков в более легкие продукты. Более короткое время пребывания остатков в горячей зоне может привести к большему выходу жидких продуктов и меньшему количеству кокса, однако, продукты в данном случае имеют более низкое качество по сравнению с замедленным коксованием [39]. Флексикокинг является расширенной формой процесса флюидкокинга с использованием газификатора кокса для преобразования избыточного кокса в синтез-газ. Флюидкокинг является гораздо более эффективным процессом, чем замедленное коксование, поскольку характеризуется более высокими выходами жидких продуктов и меньшими эксплуатационными расходами (включая расход топлива).

### **1.1.4 Висбрекинг**

Процесс, практикуемый с 1930-х годов, приобрел широкое распространение в качестве «мягкого» жидкофазного термического крекинга, который снижает вязкость и температуру застывания остатков. Данный процесс предлагает экономичную

переработку ТНС в газообразные и дистиллятные продукты, с одновременным снижением вязкости. Однако, в настоящее время применение висбрекинга направлено на переработку остатков с целью увеличения выхода легких продуктов, т.е. на увеличение глубины переработки сырья. Это связано как с утяжелением сырой нефти, так и со смещением рыночного спроса с мазута на дистилляты. Если подобная установка предназначена для обработки вакуумного газойля, этот процесс принято называть термическим крекингом.

Потенциальная совместимость сырья с процессом висбрекинга определяется характером и поведением асфальтенов, входящих в состав последнего. Температуры крекинга, используемые в установках висбрекинга, должны тщательно контролироваться для предотвращения отделения асфальтенов от основной массы продуктов облагораживания. Асфальтены удерживаются в коллоидной суспензии пептизаторами – нативными поверхностно-активными веществами, которые встречаются в природе в сырой нефти. В условиях крекинга эти структуры имеют тенденцию разрушаться, что, в свою очередь, приводит к осаждению асфальтенов. В результате этого явления продукты становятся непригодными для продажи в качестве мазута. Данную проблему обычно называют нестабильностью продуктов облагораживания [40]. Конверсия сырья пропорциональна температуре крекинга и времени пребывания в горячей зоне; однако, ограничивается увеличением нестабильности в остатке с последующей дестабилизацией асфальтенов, что в конечном итоге приводит к образованию кокса [41]. Нестабильное сырье и образующийся кокс приводит к засорению технологических линий и нагревательных труб печи, что приводит к преждевременному отключению установок.

Температуры висбрекинга находятся в диапазоне от 455 до 510 °С при коротком времени пребывания в горячей зоне. Именно короткое время пребывания в процессе висбрекинга обуславливает концепцию «мягкого» термического крекинга, в отличие, например, от процесса замедленного коксования, где время пребывания намного больше, что позволяет реакциям крекинга протекать до конца. В этих условиях жидкофазный крекинг приводит к образованию некоторого количества нефти, а также продуктов в диапазоне кипения керосина и газойля. Последний может использоваться в качестве дополнительного сырья для установок каталитического крекинга.

В процессе висбрекинга ТНС пропускают через печь, где его нагревают до температуры 480 °С при давлении около 7 атм. Продукты крекинга затем направляются в



камеру быстрой перегонки. Газообразные продукты из этой камеры затем фракционируют для получения нефти и легкого газойля, а жидкие продукты охлаждают потоком газойля и затем направляют на вакуумную разгонку, с получением тяжелого газойля и вакуумного остатка с пониженной вязкостью [42]. 5-10 %-ное превращение остатка в нефть обычно достаточно, чтобы обеспечить по меньшей мере приблизительно пятикратное снижение вязкости, что также сопровождается снижением температуры застывания.

Альтернативным вариантом данного подхода является использование более низких температур в печи и более длительное время контакта, достигаемое путем установки реакционной камеры между печью и фракционирующим устройством. Недостатком этого подхода является необходимость удаления кокса из данной камеры. Мягкие условия крекинга (низкая конверсия сырья в цикле) способствуют высокому выходу нефти с малым выходом газа и кокса, однако, конверсия более высококипящих остатков с каждым проходом через термическую зону снижается, и, если такие фракции не требуются как таковые, они могут подвергаться коксованию для увеличения выхода легких фракций или перерабатываться с помощью гидропроцессов. Этот способ представляет собой относительно недорогой подход для снижения вязкости остатка без необходимости значительного преобразования в дистилляты. Таким образом, в промышленности реализованы два типа висбрекинга: в реакционной камере (низкая температура и длительное пребывание в горячей зоне) и в трубчатых печах (высокая температура и малое время контакта).

## **1.2 Термокаталитические процессы облагораживания тяжелого нефтяного сырья.**

Каталитический крекинг с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC) является одним из наиболее важных процессов нефтепереработки, используемых на нефтеперерабатывающих заводах. Он представляет собой вторичный процесс переработки, используемый в основном для конверсии высококипящих фракций нефти в более ценные виды топлива, такие как бензин, дизельное топливо, сжиженный нефтяной газ, олефиновые газы и некоторые другие продукты. Первоначально термический крекинг полностью обеспечивал получение легкокипящих углеводородов, в дальнейшем данная технология была почти полностью заменена каталитическим крекингом, поскольку продукты облагораживания последнего содержат больше бензина и характеризуются

более высоким октановым числом. Газообразные продукты FCC имеют больше углерод-углеродных двойных связей (т.е. больше олефинов) и, следовательно, имеют большую экономическую ценность, чем в случае термического крекинга. В 2014 году мировой спрос на рынке катализаторов FCC составил около 681 килотонн, и ожидается, что он будет расти на 3,3% ежегодно до 2020 года [43,44].

Современный катализатор FCC выпускается в форме мелких частиц (с типичными размерами 60–80 мкм) и включает четыре основных компонента, а именно цеолит Y или его модифицированный тип, матрицу (диоксид кремния или оксид алюминия или их смесь), наполнитель и связующее. Чаще всего используют промотирующие добавки на стадии приготовления катализатора для увеличения его устойчивости к металлам, для удаления  $SO_x$ ,  $NO_x$  и других целей. Цеолит является активным компонентом, позволяющим контролировать активность и распределение продуктов каталитического крекинга. Матрица играет вспомогательную роль для цеолита, главным образом, обеспечивает механическую прочность и устойчивость к истиранию катализатора, а также увеличивает устойчивость катализатора к каталитическим ядам. Она также вносит существенный вклад в общую эффективность катализатора путем предварительного крекинга более крупных молекул, что увеличивает доступность микропор цеолита [45]. Наполнитель, обычно рассматриваемый как инертная часть матрицы, выступает в роли теплоотвода.

Ввиду роста потребностей в высококачественных компонентах моторных топлив и необходимости более полной загрузки мощностей каталитического крекинга происходит вовлечение в переработку высококипящих газойлевых фракций с к.к. 540-580 °C, и остаточных продуктов: мазутов и гудронов (RFCC – residue FCC). Однако, каталитический крекинг имеет свои ограничения по составу перерабатываемого тяжелого сырья, так для эффективной переработки ТНС содержание металлов (Ni и V) не должно превышать 1-10 м.д., а содержание асфальтенов не превышать 8 мас. % [2]. При увеличении данных параметров происходит снижение суммарной скорости каталитического крекинга за счет блокировки активных центров ионами  $V^{5+}$ , разрушения кристаллической структуры цеолита и адсорбции N-оснований на кислотных центрах катализатора. Для более глубокой переработки нефтяных остатков путем каталитического крекинга необходимо увеличивать температуры процесса и

соотношение катализатор/сырье. Таким образом, каталитический крекинг ТНС ограничен составом перерабатываемого сырья ввиду падения эффективности процесса.

Для увеличения качества продуктов и эффективности переработки в промышленности используется предварительная подготовка исходного сырья с применением термогидрокаталитических процессов. Данный высокоэффективный промышленный подход обеспечивает решение ряда технологических, экологических и экономических проблем:

1. снижение содержания металлов, серы и азота, что позволяет получать малосернистые продукты и снизить выброс оксидов серы в атмосферу;
2. снижение коксуемости сырья;
3. повышение выхода целевых фракций и уменьшение расхода катализатора на установках каталитического крекинга.

Для достижения вышеуказанных результатов применяют обработку тяжелых нефтяных фракций, мазутов и гудронов водородом на дешевых катализаторах. Процесс гидрооблагораживания проводят под давлением водорода от 10 до 15 МПа при температурах 300-400 °С. При этом происходит разложение металлосодержащих компонентов с выделением металла на катализаторе, а также удаление некоторой части серы и азота в виде сероводорода и аммиака.

### **1.3 Гидрооблагораживание тяжелого нефтяного сырья**

Вследствие ограниченных запасов легких и средних нефтей, планы по развитию нефтепереработки предполагают активное вовлечение в переработку тяжелых нефтей и битумов. Это должно привести к увеличению доли процессов гидропереработки ТНС за счет ввода в эксплуатацию новых установок с целью повышения качества продуктов первичной переработки нефти. В связи с высоким приоритетом этой проблемы для нефтяных компаний, существует множество патентов на эту тему, однако значительная часть научных и инженерных работ является конфиденциальной.

Каталитическую гидроконверсию ТНС проводят при высоком давлении водорода (до 180 атм) и температуре (380 – 450 °С). Она включает в себя целый ряд химических реакций, включая гидрокрекинг (ГК), гидродеметаллизацию (ГДМ), гидродесульфуризацию (ГДС) и гидродеазотирование (ГДА). Катализаторы гидроконверсии ТНС должны обладать не только высокой активностью, но и

поддерживать баланс между вышеперечисленными реакциями. Слишком низкая степень ГДМ оказывает неблагоприятное влияние на активность катализатора в гидрокрекинге и ГДС, в то время как высокая скорость гидрокрекинга смол и масел может привести к осаждению асфальтенов и выходу оборудования из строя.

Бифункциональная природа используемых катализаторов обеспечивает одновременно гидрирование и снижение вклада процессов коксообразования при крекинге тяжелых компонентов. Гидрокрекинг включает в себя следующий ряд последовательных и параллельных реакций: расщепление высокомолекулярных углеводородов, их гидрирование, гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов и изомеризацию углеводородов. При давлениях менее 150 атм реакции полимеризации и конденсации углеводородов с последующим образованием кокса также имеют место [1]. В процессе гидрокрекинга обычно используют сульфиды переходных металлов, нанесенные на оксид алюминия или алюмосиликаты, обладающие крекирующими свойствами за счет кислотных центров. Для эффективного облагораживания ТНС необходимо соблюдать баланс гидрирующей и крекирующей активности катализатора. [2]. С одной стороны, при низкой гидрирующей способности катализатора (например, за счет относительно небольшого количества соответствующих центров) могут протекать вторичные реакции крекинга, которые приводят к образованию легких углеводородов и отложению кокса, и, следовательно, к быстрой дезактивации катализатора. С другой стороны, при преобладании гидрирующей активности, крекинг подавляется, и вклад процессов изомеризации становится превалирующим.

Для переработки средних дистиллятов и сырья с высокой плотностью путем гидроочистки используются реакторы с неподвижным слоем катализатора. Однако, в переработке ТНС дело обстоит иначе, гидроочистка такого сырья приводит к быстрой дезактивации гетерогенного катализатора, в связи с этим требуется непрерывный отвод и регенерация катализатора. Одним из наиболее перспективных процессов для переработки подобного рода сырья является гидрокрекинг в сларри-режиме. Данный процесс позволяет перерабатывать ТНС, характеризующееся широким диапазоном концентраций металлов и асфальтенов, а также обеспечивать образование меньших количеств кокса по сравнению с другими процессами [3]. В сларри-режиме используют дисперсный катализатор, который готовят путем растворения нефтерастворимых солей предшественников в ТНС, либо путем диспергирования в ТНС растворов

водорастворимых солей, например парамолибдата аммония, с образованием обратной эмульсии либо обратной микроэмульсии (термодинамически стабильной обратной эмульсии с размером частиц менее 100 нм), которую затем преобразуют в дисперсию частиц катализатора путем термической обработки [4]. Присутствие нативных поверхностно-активных веществ в системе предотвращает агрегацию, что приводит к образованию более мелкодисперсных частиц катализатора. Особенностью данных каталитических систем является возможность контроля среднего размера образующихся частиц за счет варьирования различных параметров: концентрации прекурсора катализатора, содержания воды в исходном растворе и температуры обработки эмульсии [5]. В качестве предшественников катализатора используются не только соединения молибдена, но также растворимые соли других металлов, например нитратов алюминия, железа, кобальта и никеля, в качестве одно- или многокомпонентных систем [4].

Использование частиц дисульфида молибдена полученных подобным образом заметно увеличивает конверсию по сравнению с гранулированными или микросферическими гетерогенными катализаторами, прежде всего, благодаря отсутствию диффузионных затруднений массопереносу высокомолекулярных соединений. После гидрооблагораживания металлы, содержащиеся в ТНС, и дисперсный катализатор в основном концентрируются в коксовых остатках и во фракциях, кипящих выше 420 °С. Подходы к извлечению молибдена из коксовых остатков процесса рассмотрены в пункте 1.5 литературного обзора.

Таким образом, можно заключить, что процессы, основанные на снижении содержания углерода в сырье, в целом являются менее затратными, однако, характеризуются низким выходом светлых фракций углеводородов и высоким выходом кокса [8]. Данные недостатки обусловлены характером протекающих реакций и отсутствием внешнего источника водорода, что приводит к диспропорционированию сырья до кокса и легких углеводородов. Наиболее эффективное использование катализаторов оправдано только при предварительной гидрообработке сырья для удаления из последнего металлов, серы и других каталитических ядов. Несмотря на то, что процессы, основанные на использовании водорода наиболее эффективны в получении маловязких качественных продуктов с минимальным выходом нецелевого продукта – кокса, они являются дорогостоящими [46]; что касается ТНС, стоимость его переработки может быть в разы выше ввиду химического состава (низкое исходное содержание

водорода, высокое содержание серы, азота и др.). Использование водорода для получения полусинтетической нефти из ТНС с целью ее дальнейшей транспортировки непосредственно на местах добычи, затруднительно. Вышеуказанные особенности ТНС, высокая себестоимость молекулярного водорода и сложность его получения превышают рентабельность и эффективность гидропроцессов облагораживания сырого ТНС либо тяжелых остатков. Таким образом, разработка подходов по облагораживанию ТНС, характеризующихся приемлемой стоимостью, с получением маловязкой полусинтетической нефти, обладающей более привлекательными характеристиками, по сравнению с ПСН, полученными посредством термических и термокаталитических процессов, является актуальной задачей.

Возможной альтернативой гидропроцессам в получении облагороженных продуктов являются процессы, основанные на термических и термокаталитических превращениях ТНС в присутствии воды. Ее применение позволяет получать жидкие продукты более высокого качества, по сравнению с термическими процессами, направленными на снижение содержания углерода. Использование воды для облагораживания/предобработки ТНС во многих случаях позволяет снизить выход кокса, уменьшить содержание гетероатомов в жидких продуктах и увеличить соотношение Н/С в них. Таким образом, подходы по облагораживанию ТНС, основанные на использовании воды, можно рассматривать как еще один вариант процессов, направленных на насыщение жидких продуктов облагораживания ТНС водородом.

#### **1.4 Обогащение тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды**

Вследствие особенностей фазовых состояний воды, в зависимости от температуры и давления (рис. 2), по условиям проведения процесса и, следовательно, по типу протекающих химических реакций, данные подходы можно условно разделить на акватермолиз в субкритической воде (т.е. жидкой воде при давлении насыщенного водяного пара) – метод внутривластного облагораживания, крекинг ТНС в сверхкритической воде (СКВ) и крекинг в присутствии водяного пара.

В отличие от традиционных процессов переработки ТНС, основанных на термическом крекинге и гидрокрекинге, механизмы процессов облагораживания углеводородного сырья с использованием воды являются более сложными и на настоящий момент во многом дискуссионными в научной литературе.

### 1.4.1 Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в среде субкритической воды (акватермолиз)

Понятие «акватермолиз» было введено в 1982 г. Хайном с соавторами [47] как процесс превращения нефтей в среде водяного пара (воды) в присутствии минералов коллектора. Данный процесс относится к одной из разновидностей внутрипластового облагораживания, который проводят от нескольких часов до нескольких суток при относительно невысоких температурах 160 – 350 °С [48].

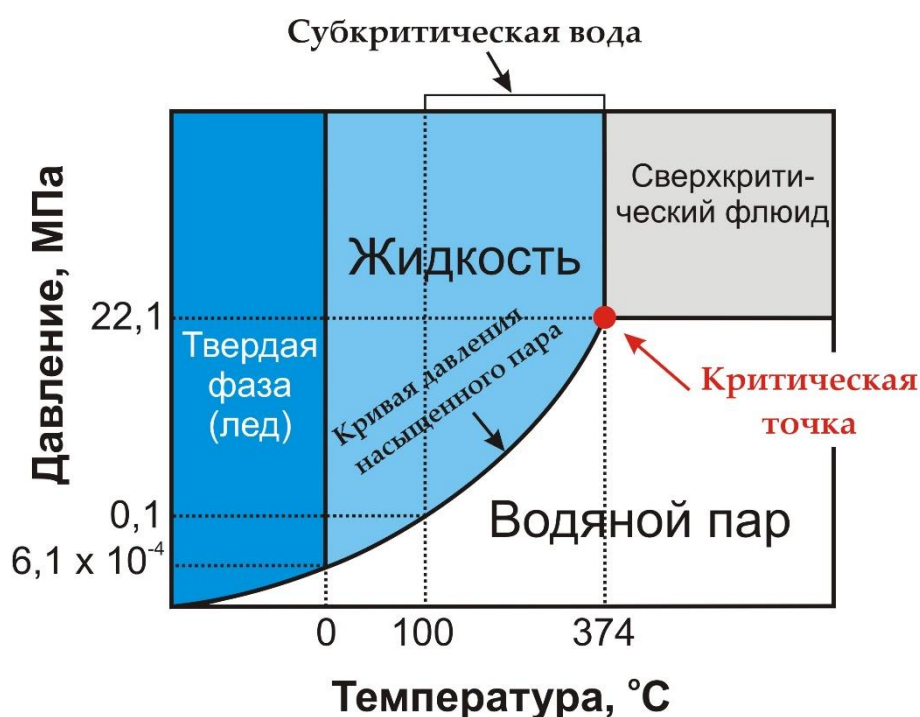
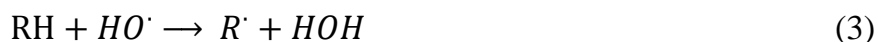
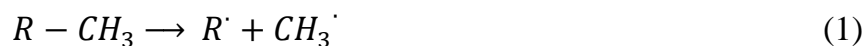


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма воды (схема)

В процессе акватермолиза можно выделить два типа воздействия воды на сырье: физическое и химическое. К физическому воздействию можно отнести непосредственное растворение сырья [49], то есть его разбавление, что в ходе термических процессов приводит к снижению концентрации свободных радикалов. Тем самым происходит ингибирование процессов агломерации асфальтенов и дальнейшего коксообразования, а также образования смол, из-за присутствия которых вязкость продуктов увеличивается. Способность воды растворять органические соединения связана со снижением ее диэлектрической постоянной при повышении температуры [50]. Таким образом, вода становится средой для протекания различных химических реакций в ходе акватермолиза.

Вода в процессе акватермолиза также способна вступать в различные химические реакции, наиболее значительной из которых при низких температурах является гидролиз

органических соединений. Данный тип реакций характеризуются тем, что вода является не только растворителем и химическим реагентом, но также и кислотно-основным катализатором [51,52], поскольку при повышении температуры до 300 °С она становится одновременно более сильным основанием и кислотой вследствие увеличения ионного произведения. Однако, стоит отметить, что при приближении к критической точке, вода перестает быть эффективным кислотно-основным катализатором [53]. Для сверхкритической воды характерны процессы, как правило происходящие через образование свободных радикалов [54,55]. Помимо каталитической функции, вода непосредственно участвует в химических реакциях. В работе [56] показана возможность переноса дейтерия из молекул тяжелой воды в продукты превращения битума при температурах от 350 до 530 °С, что может свидетельствовать о протекании реакции ингибирования углеводородных радикалов, образующихся в ходе термического гомолитического разрыва связей C-C (1)-(3), что также обсуждается в [13,57]:



При температурах менее 175 °С, воздействие на сырье сопровождается, преимущественно, физическими процессами (плавление твердых парафинов, снижение вязкости вследствие нагрева). Протекание процессов деструкции сераорганических соединений с выделением сероводорода в ходе акватермолиза различных модельных органических субстратов отмечается в диапазоне температур от 200 до 320 °С [58,59], поэтому исследуемые субстраты по стабильности в различных реакционных условиях можно условно разделить на 4 группы:

1. алифатические дисульфиды и тиолы (начало выделения сероводорода до 200 °С);
2. производные тиофена, бензотиазола и алифатические сульфиды (незначительное выделение сероводорода при  $T < 200$  °С, основное количество  $H_2S$  выделяется в диапазоне 230 – 270 °С);
3. тиофен (устойчив при  $T < 200$  °С, основное количество  $H_2S$  выделяется в диапазоне 230 – 270 °С);
4. бензотиофен, дибензотиофен (термически стабильны при  $T < 330$  °С).



Данная классификация согласуется с результатами работ Н.К. Ляпиной [60], разделившей нефти на 3 типа по термической стабильности их серосодержащих компонентов:

1. тиофеновые нефти (содержание сульфидов менее 10 %);
2. сульфидные нефти (содержание меркаптанов не более 5 %);
3. меркаптановые нефти (сопоставимое содержание тиофеновых, сульфидных и меркаптановых сераорганических компонентов).

Таким образом, эффективность процесса акватермолиза нефтяного сырья напрямую зависит от типа перерабатываемой нефти, то есть определяется содержанием и составом серосодержащих компонентов. С увеличением температуры степень обессеривания увеличивается не только за счет реакций гидролиза, но и благодаря термической деструкции связей C-S.

Ряд исследователей [30, 37] допускают возможность протекания реакции водяного газа (4) с образованием водорода, который может в дальнейшем расходоваться в процессах гидрирования, гидрогенолиза и др.:



Источником оксида углерода (CO) для данной реакции могут быть кислородсодержащие соединения (альдегиды и кетоны) претерпевающие термодеструкцию в ходе акватермолиза.

В процессе акватермолиза возможно как снижение [49,62,63], так и увеличение содержания кислорода в продуктах [64], поскольку с одной стороны имеют место гидролитические процессы, характеризующиеся увеличением содержания кислорода, а с другой стороны происходит термодеструкция моно- и диоксидсодержащих групп с отщеплением CO или CO<sub>2</sub> [65]. Акватермолиз битума при 350 °C в течение 4 часов приводит к увеличению содержания кислорода в асфальтенах и смолах в 7 и 2 раза соответственно, а также снижению содержания серы и азота в асфальтенах примерно в 3 раза, что свидетельствует о вовлечении воды в химические превращения высокомолекулярных компонентов нефтей [64]. Таким образом, гидротермальное воздействие воды происходит по наименее устойчивым связям C-N, C-S и C-O.

Интенсификация реакций крекинга C-C связей с образованием более легких продуктов начинается при температурах от 250 °C. Так, в ходе акватермолиза битуминозного песка Осмингтон Милз (Великобритания) [66], при увеличении

температуры процесса с 250 до 275 °С происходит увеличение выхода метана в 10 раз. Поэтому для получения облегченной нефти в процессе акватермолиза целесообразно поддерживать температуру выше 250 °С.

Для интенсификации гидротермальных процессов с целью снижения вязкости и повышения глубины обессеривания тяжелого нефтяного сырья используют катализаторы различных типов. По свойствам предшественников и способу получения катализаторов их можно разделить на два типа: водорастворимые (растворы солей, эмульсии и микроэмульсии) и нефтерастворимые.

Вводимые в реакционную среду соединения металлов являются не катализаторами, а их предшественниками, которые претерпевают различные превращения в ходе акватермолиза с образованием каталитически активной металлсодержащей фазы, то есть катализаторы формируются *in situ* в нефтяной среде. Полученные таким образом катализаторы интенсифицируют не только реакции гидролиза, но и реакции переноса водорода, реакцию водяного газа и последующее гидрирование сырья. Например, использование солей молибдена, преобразующихся в условиях процесса до сульфида молибдена, активного как в реакциях гидрирования, так и в реакции водяного газа [67,68]. Такой *in situ* подход удобен для осуществления внутрипластового облагораживания сырья поскольку не сталкивается с проблемой внесения и равномерного распределения гетерогенного катализатора в пласт, а также дезактивации поверхности металлами, содержащимися в тяжелом сырье и физической дезактивации коксовыми отложениями и механическими примесями (как в случае гетерогенных катализаторов).

#### **1.3.1.1. Применение нефтерастворимых предшественников катализаторов для акватермолиза ТНС**

Эксперименты по акватермолизу нефти Ляохе в присутствии олеата молибдена [69] в статическом режиме (75 г нефти, 25 г воды) в течении 24 часов при 240 °С показали эффективность данного катализатора в снижении вязкости сырья (на 90 %). Также в процессе наблюдалось выделение сероводорода, углекислого газа и газообразных углеводородов (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>). Количество насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается с уменьшением содержания асфальтенов и смол. Данный факт указывает на то, что некоторые циклические углеводороды могут претерпевать дегидрирование с образованием ароматических соединений. Полученные данные согласуются с [70], где в

ходе акватермолиза нефти Ляохе также было отмечено снижение выхода асфальтенов и смол с увеличением выхода продуктов их крекинга ( $C_{<25}$ ).

В [71,72] было проведено исследование каталитической активности сульфонов железа и меди. Было показано, что при температурах 200 – 240 °С в течение 24 ч возможно достижение конверсии высококипящих компонентов на глубину 10-14 масс. % со снижением содержания серы в смолах и асфальтенах, а также снижение вязкости тяжелой нефти на 90 %.

Аналогичные данные были получены при акватермолизе (170 °С, 24 ч) нефти (месторождение Карамай, Китай) [73] в присутствии различных железосодержащих катализаторов:  $Fe_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ , нафтената железа и соединения железа и ПАВа типа «гемини». В случае использования предшественника типа «гемини» удается достичь снижения вязкости в 100 раз относительно исходной нефти с конверсией тяжелых компонентов в 6,6 %, в то время как снижение вязкости в случае сульфата и хлорида железа происходит всего на 69 и 63 % соответственно. Существенное различие в вязкости продуктов в данном случае, вероятнее всего, может быть связано с амфифильной природой аниона, а именно – его способности диспергировать асфальто-смолистые агрегаты, что и приводит к снижению вязкости получаемого сырья. Другим преимуществом нефтерастворимых катализаторов является то, что они образуют в нефти истинные растворы и способны проникать в мелкие поры нефтеносной породы, а также распространяться равномерно по всему пласту, не концентрируясь в зоне нагнетания.

#### **1.3.1.2. Применение водорастворимых предшественников катализаторов для акватермолиза ТНС**

В ряде работ показана эффективность водорастворимых предшественников катализатора в процессе акватермолиза нефтей в статическом режиме при температуре 240 °С и различном времени проведения процесса (24, 72 ч) [74,75]. В [74] предшественник катализатора представлен в виде смеси сульфатов ванадила, никеля и железа (III), в [75] в качестве катализатора указана соль  $Fe^{2+}$ . Приводятся данные о снижении содержания смол и асфальтенов в жидких продуктах по сравнению с экспериментами без катализатора. Снижение вязкости относительно исходного сырья составило 85 и 99 % соответственно.

Отдельным типом водорастворимых катализаторов можно выделить дисперсные катализаторы, получаемые из эмульсий или микроэмульсий путем термической или

химической обработки. Преимуществами дисперсных катализаторов, по сравнению с традиционными гранулированными является отсутствие проблем с закупориванием пор катализатора, увеличение доступности высокодисперсных активных центров для крупных молекул реагентов и минимизацию диффузионного контроля в ходе реакции [76]. В данной работе также показано существование оптимума концентрации дисперсного молибденсодержащего катализатора (800 ppm), выше которой интенсифицируются процессы коксообразования. Образование кокса может быть связано с агрегированием частиц катализатора с формированием комплексов с асфальтенами и смолами, выступающими в роли нативных ПАВов-стабилизаторов. Стоит отметить, что их способность к агрегированию в более крупные ассоциаты может приводить к оседанию данных частиц в пористых породах и, следовательно, к неравномерному распределению частиц катализатора в коллекторе.

В [77] представлены результаты изучения процесса акватермолиза тяжелой нефти в присутствии наноразмерных катализаторов на основе никеля, железа и меди при температуре 240 °C и 300 °C с продолжительностью эксперимента в 6 и 1 сутки, соответственно. Снижение вязкости тяжелой нефти было отмечено уже на стадии введения наночастиц катализатора до акватермолиза. Данное уменьшение оказалось более существенным, чем в случае частиц микронного размера, однако нивелировалось при использовании высоких концентраций наночастиц, что авторы объясняют процессами их агрегирования. Водорастворимые катализаторы являются активными в процессах акватермолиза, однако равномерное введение такого типа катализатора в пласт затруднительно ввиду смачиваемости, неоднородности и пористости нефтеносной породы.

Для улучшения качества продуктов акватермолиза используют различные источники водорода, поскольку нагнетание газообразного водорода в пласт не рассматривается в качестве решения проблемы облагораживания тяжелых нефтей и битумов, ввиду опасности данной технологии и труднодоступности молекулярного водорода на промысле. Наиболее распространенными донорами водорода в процессах акватермолиза являются тетралин, муравьиная кислота и CO.

В [75,78–80] в качестве донора водорода использовали тетралин. Было установлено, что в его присутствии вязкость и плотность жидких продуктов, по сравнению с продуктами акватермолиза без использования водородсодержащих добавок

снижаются в более значительной степени. Также было показано, что его использование предотвращает регрессию вязкости продуктов акватермолиза в течение длительного времени. Таким образом, тетралин препятствует рекомбинации свободных радикалов, образующихся при крекинге С-С связей в ходе акватермолиза. Однако, сдерживающим фактором применения данного донора является его высокая стоимость и малодоступность на местах добычи.

Использование муравьиной кислоты и СО основано на образовании водорода *in situ* по реакции водяного газа (4), либо на разложении муравьиной кислоты по реакциям (5)-(6):



Термодинамическая возможность протекания данных реакций в интервале температур при 27-527 °С показана в [81].

Как утверждается в [82], подача СО в реакционную зону каталитического акватермолиза (катализаторы на основе Fe, Co, Ni, Mo и др.) при температуре 240 °С в течение 7-28 дней приводит к увеличению выхода сероводорода и, следовательно, степени обессеривания, а также снижению вязкости продукта примерно в два раза.

Авторы [61] приводят результаты экспериментов по акватермолизу (240 °С, 24 ч) нефти Ляохе в присутствии соли никеля, с добавлением в качестве донора водорода муравьиной кислоты. Использование доноров водорода авторы объясняют недостаточной глубиной протекания реакции водяного газа для превращения высокомолекулярных компонентов нефтей и снижения вязкости нефти. К дополнительным преимуществам муравьиной кислоты авторы так же причисляют ее кислотные свойства: образующийся протон катализирует реакции гидролиза, а при высоких температурах НСООН образует радикалы, которые принимают участие в реакциях переноса водорода и подавлении коксообразования.

Таким образом, акватермолиз, наряду с другими процессами внутрипластового облагораживания – низкотемпературным окислением и внутрипластовым горением является перспективной технологией предобработки тяжелых нефтей и битумов перед транспортировкой по трубопроводу. Однако некоторые особенности данного процесса, а именно – зависимость эффективности данного процесса от группового состава используемой нефти, нестабильность продуктов, полученных без использования доноров

водорода и незначительные конверсии высокомолекулярных фракций, ввиду низких температур процесса, ограничивают применение данного метода в качестве подхода для глубокого облагораживания тяжелого нефтяного сырья. Для увеличения конверсии высокомолекулярных соединений, как было указано ранее, благоприятны более высокие температуры. Вода при таких условиях может находиться либо в форме сверхкритического флюида, либо в виде перегретого пара. Особенности протекания процессов облагораживания тяжелого нефтяного сырья в вышеуказанных условиях будут рассмотрены ниже.

#### **1.4.2 Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в сверхкритической воде**

Важной особенностью воды в форме сверхкритического флюида является то, что она существует в температурном интервале, в котором обычно проводят процессы переработки ТНС традиционными способами (400 – 500 °С), т.е. когда процессы крекинга углеводородов интенсифицированы в степени, достаточной для достижения глубоких степеней конверсии углеводородного сырья. С другой стороны, в данном температурном диапазоне процессы взаимодействия углеводородов с водой также интенсифицированы, например, по схеме низкотемпературного парциального парового риформинга (НТППР) [83]. Так, равновесная степень деметилирования толуола с образованием бензола в присутствии водяного пара и катализаторов на основе никеля может достигать 73 % при 427 °С [84]. Помимо этого, по механизму НТППР с водой взаимодействуют алифатические [85–87] и полиароматические углеводороды [86]. Таким образом, преимуществом облагораживания ТНС в СКВ, по сравнению с акватермолизом в субкритической воде, является возможность достижения более существенной глубины превращений ТНС с вовлечением воды в химическое взаимодействие с углеводородами, а не только с соединениями, содержащими гетероатомы, по механизмам гидролиза.

Другими достоинствами сверхкритической воды является ее малая полярность (диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) СКВ может варьироваться от 2 до 30 [88]) и низкая вязкость, при сравнительно высокой плотности [53]. Поэтому СКВ является хорошим растворителем неполярных органических соединений, в т.ч. углеводородов, который обладает высокой проницаемостью среды, обеспечивающей хороший массообмен [53]. Вследствие этого, облагораживание ТНС в СКВ характеризуется высокой эффективностью, которая повышается при использовании катализаторов [89]. Способность СКВ смешиваться с углеводородами и возможность диспергировать

труднорастворимые либо нерастворимые в СКВ высокомолекулярные углеводороды с образованием эмульсий с ними приводит к снижению выхода кокса и увеличению выхода жидких продуктов [90]. Кроме того, СКВ используют для одновременной экстракции и облагораживания битуминозных песков и нефтесланцев [88].

СКВ хорошо смешивается с множеством газов, включая водород и кислород, что дает возможность ее использования в качестве среды для процессов облагораживания ТНС в присутствии окислителей ( $O_2$ ,  $H_2O_2$  и др.) [91,92] и водорода, как образующегося *in situ*, так и газообразного [93].

Применение окислителей для облагораживания ТНС в СКВ позволяет увеличить эффективность процесса благодаря внедрению кислорода в полиароматические структуры (в частности, асфальтены и смолы), что приводит к повышению их склонности к крекингу [91]. Вторым результатом парциального окисления ТНС в СКВ является образование СО, взаимодействие которого с водой, по реакции водяного сдвига (4), приводит к образованию *in situ* дополнительного водорода, способствуя тем самым повышению эффективности облагораживания. Результатом парциального окисления является также дополнительное выделение энергии, что может привести к снижению эксплуатационных затрат установок по облагораживанию ТНС [92].

#### **1.3.2.1. Превращения модельных соединений тяжелого нефтяного сырья в условиях сверхкритической воды**

Значительная часть публикаций, посвященных изучению процессов превращений различных типов модельных соединений направлена на исследование процессов их окисления в среде СКВ в присутствии окислителей ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ). Используемые субстраты являются модельными соединениями биомассы [94,95], различных промышленных загрязнителей [96,97], остатков сточных вод и пр. [98].

В случае ТНС, в качестве модельных соединений используют полиароматические и алифатические углеводороды, а также их производные, содержащие S и др. гетероатомы. Поскольку полиароматические углеводороды являются очень стабильными даже в условиях СКВ при 460 °C [99], для их превращений необходимо использовать источники водорода или кислорода, либо катализаторы. Использование окислителей для крекинга полиароматических соединений в условиях гидротермальной обработки в СКВ приводит к внедрению атомов кислорода в структуры их молекул с образованием

оксигенатов, которые уже не обладают высокой стабильностью в условиях процесса и более склонны к крекингу.

В [91] было исследовано влияние температуры, соотношения кислорода используемого окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) к стехиометрическому кислороду  $\text{O}/\text{O}_{\text{стех.}}$  (т.е. кислороду, который необходим для полного окисления субстрата), давления и температуры процесса на селективность и выход различных кислородсодержащих производных фенантрена. Было показано, что давление несущественно влияло на конверсию фенантрена, но оказывало влияние на состав газообразных и жидких продуктов. Максимальный выход целевых жидких продуктов, нерастворимых в воде, был зафиксирован при давлении 23,0 МПа,  $T = 425\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\text{O}/\text{O}_{\text{стех.}} = 0,2$ .

Изучение особенностей процесса окислительной деструкции полиароматических соединений (нафталин, бифенил, фенантрен, флуорен, пирен) и их смесей, в суб- и сверхкритической воде, в автоклаве, при 250 – 380  $^\circ\text{C}$ , в присутствии пероксида водорода, позволило установить, что в случае проведения процесса в СКВ ( $T = 380\text{ }^\circ\text{C}$ ), степень окислительной газификации субстратов, с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в качестве газообразных продуктов, может превышать 90 % [100]. Проведение процесса в субкритической воде, либо в отсутствие окислителя, приводило к снижению степени конверсии. Тем не менее, в составе продуктов также были обнаружены молекулы, содержащие на одно или два ароматических кольца меньше, чем у исходных субстратов.

Применение катализаторов состава  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2$  для крекинга антрацена в СКВ в схожих условиях ( $T = 425\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 23,0\text{ МПа}$ ) привело к высокому выходу неполярных продуктов крекинга, нерастворимых в водной фазе, и газообразных продуктов, обогащенных водородом. Было обнаружено, что состав жидких продуктов и выход водорода зависит от состава катализатора [101].

При исследовании процесса крекинга модельного соединения 4-(1-метилнафтил)дибензила в суб- и сверхкритической воде, в присутствии катализатора состава 5 %  $\text{Ni}/\text{C}$ , было показано, что введение водорода в процесс способствует снижению выхода кокса и появлению в продуктах крекинга молекул, насыщенных водородом [102]. Глубина превращений в СКВ при 400  $^\circ\text{C}$  была выше, чем в случае крекинга в субкритической воде при 350  $^\circ\text{C}$ .



В [103] была показана эффективность процесса конверсии эйкозана, нафталина и синтетического битума в присутствии и отсутствии кислорода в СКВ при 450 – 750 °С. Нафталин в условиях СКВ в отсутствии кислорода оставался стабильным до 600 °С.

Алифатические углеводороды в условиях конверсии в СКВ подвергаются крекингу с образованием более коротких алканов и 1-алкенов, соотношение которых зависит от присутствия в среде дополнительных реагентов, а также от плотности СКВ. Так, в [104], эксперименты по конверсии н-гексадекана и полиэтилена в СКВ в автоклавном реакторе, при 400 и 420 °С, показали, что добавление кислорода и СО в среду приводит к снижению соотношения алкенов к алканам, по сравнению с экспериментами в СКВ в отсутствии СО и О<sub>2</sub>. Данный результат обусловлен тем, что в процессе взаимодействия СО со СКВ по реакции водяного газа (4), образуется водород, который взаимодействует с алкенами с их превращением в алканы. В случае использования кислорода, СО образуется в результате парциального окисления субстратов и продуктов крекинга. При окислении н-гексадекана Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> в проточном реакторе при 405 – 475 °С и давлении 22,0 МПа в [105] было показано, что соотношение алкенов к алканам зависит от соотношения О/С и времени нахождения в реакторе.

Помимо процессов крекинга углеводородов СКВ, исследователями также проводится изучение процессов деазотирования [96,106,107], десульфуризации [108–112] и деметаллизации [111,113,114] модельных соединений, представляющих собой фрагменты, входящие в состав молекул ТНС.

#### **1.3.2.2. Облагораживание реального нефтяного сырья в среде сверхкритической воды**

Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в среде СКВ является комплексным процессом, который помимо химических превращений сырья также включает в себя процессы фракционирования и экстракции углеводородов средой. В процессе облагораживания ТНС часть молекул сырья крекируется и может быть экстрагирована СКВ. Высокомолекулярные углеводороды, в том числе на основе конденсированных полиароматических систем, которые плохо растворимы в СКВ, подвергаются диспергированию в ней, с образованием эмульсий. Таким образом, благодаря тому, что СКВ обладает свойствами растворителя, она прекрасно подходит для экстракционного облагораживания такого углеводородного сырья, как битуминозные пески (БП) и нефтяные сланцы (НС). Минеральная часть данного сырья может играть роль

катализатора, поэтому получение полусинтетической нефти/битумов из битуминозных песков и нефтяных сланцев обычно проводят без использования катализатора [115–119]. Температура процесса варьируется от 375 до 500 °С, давление  $\geq 22,1$  МПа. Исследования процессов облагораживания БП и НС в СКВ показывают, что:

- экстракция в СКВ проявляет большую эффективность, чем пиролиз и флэш-пиролиз в схожих условиях. При этом, полусинтетическая нефть, полученная в результате экстракции СКВ, содержит больше асфальтенов и полярных соединений благодаря взаимодействию СКВ с керогеном [115];
- использование СО приводит к снижению выхода кокса, благодаря водороду образующемуся *in situ* по реакции водяного газа (4) [118].

Изучение процессов облагораживания битумов и остатков перегонки нефти в среде СКВ без дополнительных реагентов – источников водорода или кислорода, позволило выявить основные особенности:

- по сравнению с термкрекингом ТНС, крекинг в среде СКВ приводит к снижению выхода кокса и более высокому выходу жидких продуктов [15,115];
- степень влияния параметров облагораживания уменьшаются в ряду: температура > соотношение вода/ТНС > время > плотность воды [49];
- существенное влияние на эффективность процесса также оказывает выбор режима. Проведение процесса в проточном режиме, по сравнению со статическим, может приводить к снижению выхода кокса до нулевого [14], благодаря предотвращению рекомбинации образующихся в результате термического крекинга углеводородных радикалов-предшественников кокса за счет разрежения среды и диспергирования высококипящих фракций с последующей экстракцией образующихся продуктов крекинга потоком СКВ [120,121].

При облагораживании битумов и остатков перегонки нефти (гудронов, мазутов) для повышения эффективности процесса используют газообразный водород, добавки-доноры водорода, либо реагенты, взаимодействующие с водой с образованием водорода в условиях процесса (муравьиную кислоту, СО и пр.). В результате изучения процесса облагораживания битума [122] в СКВ с использованием муравьиной кислоты и СО при 400 – 480 °С было показано, что в присутствии НСООН наблюдается максимальная

степень превращения асфальтенов при минимальном выходе кокса, т.е. асфальтены в данном случае превращались в жидкие продукты (мальтены), а не в кокс.

Использование катализаторов способствует существенному повышению эффективности процесса облагораживания ТНС. Применяемые катализаторы можно разделить на два типа: катализаторы окислительного крекинга, на основе оксидов железа [123] и церия [124] и катализаторы гидрирования, на основе Mo, Ni, Co, Fe [125]. Они могут применяться как в дисперсном виде, так и в виде нанесенных гетерогенных катализаторов (Ni/C [93], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> [123]). Ni-содержащие катализаторы также могут катализировать процессы НТППР углеводородов [83].

В случае применения катализаторов гидрирования, их эффективность напрямую зависит от присутствия водорода в процессе, вводимого в реакцию облагораживания в газообразной форме, либо образующегося *in situ*. Наиболее эффективными в данном случае являются молибденсодержащие катализаторы, которые в условиях процесса превращаются в MoS<sub>2</sub>. Их использование приводит к значительному снижению выхода кокса и повышению выхода и качества жидких продуктов [125]. Такие катализаторы также широко применяются в процессах гидрокрекинга ТНС [67,126].

Катализаторы окислительного крекинга для облагораживания ТНС в СКВ интересны тем, что их применение позволяет вовлекать воду как химический агент, за счет ее участия в каталитическом цикле взаимодействия углеводородов с катализатором, при котором катализатор частично восстанавливается углеводородами сырья с потерей решеточного кислорода, а затем реокисляется водой с образованием водорода *in situ*. СО, образующийся в результате окисления углеводородов решеточным кислородом катализатора, далее может взаимодействовать с водой по реакции водяного газа (4), также приводя к образованию водорода *in situ* [123]. Основные требования к катализаторам окислительного крекинга – устойчивость в средах СКВ и ТНС и возможность изменения степени окисления металлом при восстановлении углеводородами и последующем реокислении водой. На настоящий момент известно, что данным требованиям удовлетворяют оксиды железа и церия, в которых Fe меняет степень окисления между Fe<sup>2+/3+</sup>, а Ce – между Ce<sup>3+/4+</sup>, соответственно. В случае применения катализаторов на основе обоих оксидов отмечалось значительное снижение коксообразования и увеличение выхода жидких продуктов [123,124]. Участие воды как химического агента в процессе каталитического облагораживания ТНС в СКВ подтверждено путем

использования дейтерированной воды [127]. Другим свидетельством участия воды в каталитических превращениях ТНС является значительное содержание оксидов углерода в газообразных продуктах и увеличение выхода водорода [124].

Несмотря на многочисленные преимущества использования среды СКВ для облагораживания ТНС, сверхкритическая вода характеризуется рядом серьезных недостатков, которые сдерживают распространение данного подхода за рамки лабораторных экспериментов. СКВ характеризуется высокой коррозионностью по отношению к материалам установок и реакторов, в т.ч. изготовленных из наиболее распространенных марок нержавеющей стали (SS-316 и др.). По данным [53], нержавеющая сталь, никелевые сплавы, титан, благородные металлы и керамика подвержены серьезному разрушению в присутствии солей, кислот и газов, которые хорошо смешиваются со СКВ. Данная особенность сверхкритической воды обусловлена ее возможностью растворять оксидные пленки на поверхности металлов, которые в обычных условиях препятствуют распространению коррозии вглубь металла (например, хром, алюминий).

Стабильность катализаторов в СКВ также является одной из ключевых проблем [101,128], вследствие чего выбор катализаторов, который и так ограничен, из-за особенностей ТНС, сужается в еще большей степени.

Жесткие условия процесса облагораживания ТНС в СКВ ( $T = 400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 22,1\text{ МПа}$ ) приводят к необходимости применения соответствующих конструкционных материалов установок и реакторов, которые, при этом, также должны быть стабильны в условиях агрессивной СКВ.

Вследствие всех вышеперечисленных недостатков, облагораживание ТНС в среде СКВ является дорогостоящим. Потенциальной альтернативой СКВ является применение воды в виде водяного пара, который лишен недостатков СКВ.

### **1.4.3 Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья**

Каталитический паровой крекинг (КПК) ТНС с получением полусинтетической нефти является еще одной разновидностью облагораживания тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды, которая в литературе освещена в меньшей степени, чем процессы в средах суб- и сверхкритической воды. Данный подход лишен таких недостатков облагораживания ТНС в суб- и сверхкритической воде, как низкая глубина превращений

сырья и длительность процесса, при акватермолизе ТНС (в случае субкритической воды), и высокая коррозионность среды, в совокупности с высоким давлением процесса – более 22,1 МПа (в случае СКВ). Однако, в случае экспериментов по КПК ТНС в статическом режиме, в котором, как правило проводят облагораживание в суб- и сверхкритической воде, крекинг ТНС в присутствии водяного пара проявляет невысокую эффективность, особенно в отсутствии катализаторов. С другой стороны, из-за высокой вязкости ТНС и других присущих ему особенностей, эксперименты по КПК в проточном режиме также сопряжены с проблемами. Поэтому в случае проточного режима исследователи проводят процесс облагораживания неразбавленного сырья в присутствии дисперсных катализаторов, в реакторах типа сларри, либо прибегают к его разбавлению в ароматических растворителях и используют реакторы с неподвижным слоем катализатора.

КПК ТНС проводят в температурном интервале 375 – 550 °С, давление может варьироваться от атмосферного до близкого к критическому для воды, массовое соотношение воды к сырью варьируется в интервале от 0,05 до 30 : 1. В данном процессе применяют два типа катализаторов. В случае использования неразбавленного сырья используют дисперсные катализаторы, на основе металлов VI и VIII группы (Ni, Fe, Mo, Ru), которые формируются *in situ* в ходе процесса из водо- либо нефтерастворимых соединений-прекурсоров. Соли-прекурсоры в условиях КПК могут превращаться в сульфиды или оксиды соответствующих металлов, либо образовывать смешанные фазы сульфидов и оксидов и участвовать в процессах НТППР, окислительного крекинга углеводородов, гидрирования, гидроочистки и других процессов.

В случае гетерогенных катализаторов и применения ТНС в разбавленной форме, используют соосажденные катализаторы окислительного крекинга на основе оксида железа (III), который может быть модифицирован  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ ; или катализаторы НТППР на основе системы  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с различными модификаторами активного компонента, либо носителя.

#### **1.3.3.1. Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья в статическом режиме**

Паровой крекинг ТНС в статическом режиме проводят при массовом соотношении воды к сырью, как правило, не превышающим 1 : 2. Данное ограничение, по-видимому, связано с тем, что в случае избыточного количества воды, ее парциальное давление в

системе может превысить давление, соответствующее критической точке (22,1 МПа) и вода перейдет в сверхкритический флюид, т.е. облагораживание ТНС уже будет происходить в среде СКВ, а не водяного пара. При некаталитическом паровом крекинге, присутствие воды, по сравнению с термокрекингом, практически не сказывается на таких показателях процесса, как выходы кокса и жидких продуктов, глубина обессеривания и др. При этом, значительного повышения концентрации оксидов углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в составе газообразных продуктов, что свидетельствовало бы об интенсификации протекании процессов взаимодействия воды и углеводородов по НТППР, либо по другим механизмам, не было обнаружено даже при температурах до 480 °С [16,56,129,130].

Введение дисперсных катализаторов в процесс осуществляют путем добавления в сырье водного раствора их солей-предшественников [16], либо нефтерастворимых соединений – нафтенатов, ацетилацетонатов и др. соединений металлов VI или VIII гр. [17], либо через стадию приготовления обратных эмульсий и дисперсий частиц катализатора в сырье, с целью лучшего контроля размера частиц [130–132]. Присутствие катализаторов влияет на процесс парового крекинга по-разному, в зависимости от каталитического металла. Так, использование Ru- и Ni-содержащих катализаторов приводит к увеличению выхода кокса [16,131], в то время как катализатор на основе железа способствует его существенному снижению [16]. Использование Mo-содержащих катализаторов не оказывает на выход кокса существенного влияния [130]. Содержание серы в жидких продуктах как правило снижается более существенно, по сравнению с некаталитическими экспериментами.

Помимо влияния катализатора на процессы коксообразования и обессеривания в каталитическом паровом крекинге ТНС в статическом режиме, его применение приводит к повышению соотношения Н/С в жидких продуктах, по сравнению с жидкими продуктами некаталитического парового крекинга/термокрекинга и/или даже исходным сырьем [17,130,131,133], за счет насыщения жидких продуктов парового крекинга водородом [16,130].

Кроме использования дисперсных катализаторов, КПК ТНС в статическом режиме в отдельных случаях применяют для тестирования гетерогенных нанесенных катализаторов, с целью определения оптимального состава, для последующего их применения в процессе парового крекинга ТНС в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора [133,134].

В целом, следует отметить, что в статическом режиме эффекты влияния воды и катализатора в условиях КПК в большинстве случаев проявляются относительно слабо, что, наиболее вероятно, обусловлено невысоким соотношением воды к ТНС, а также возможной дезактивацией катализатора формирующимися коксовыми отложениями.

### **1.3.3.2. Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья в реакторах проточного типа в присутствии дисперсных катализаторов**

В настоящее время в литературе известно два подхода, разработанных для КПК ТНС в сларри-режиме: процесс с использованием железооксидного грубодисперсного катализатора [18,135] и технология гидровисбрекинга Акваконвершн/Аквапросессинг (Aquaconversion<sup>TM</sup>/Aquaprocessing), в котором используется бикомпонентный ультрадисперсный катализатор на основе системы Ni+K [136–142].

Паровой крекинг высококипящих фракций ( $T_{\text{кип.}} > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) гидрогенизата каменного угля и модельных соединений в присутствии грубодисперсного железного катализатора в проточном реакторе проводили при 430 – 520  $^{\circ}\text{C}$ , атмосферном давлении и массовом соотношении воды к сырью 1 : 1. Содержание катализатора составляло 2 масс. % по отношению к сырью. В качестве катализатора был использован порошок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером частиц  $< 0,1\text{ мкм}$ , удельная поверхность которого составляла 40  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Оксид железа (III) может участвовать в окислительно-восстановительных процессах в средах, содержащих одновременно углеводороды и воду, путем восстановления углеводородами (окислительный крекинг) с последующим реокислением водой, которая может быть в форме перегретого пара, либо сверхкритического флюида [19,123,143]. Водород, образующийся *in situ* при реокислении восстановленной железооксидной фазы может участвовать в насыщении жидких продуктов, тем самым повышая их качество. Исследование отработанного катализатора методом РФА показало, что фаза гематита, из которой состоял свежий катализатор до тестирования, в условиях эксперимента превращается в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и пирротит  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0 - 0,2$ ).

Максимальный выход жидких продуктов был отмечен при 470  $^{\circ}\text{C}$ , соотношение Н/С в них составило 1,45 (в исходном сырье – 1,27). При этом, в жидких продуктах было обнаружено сниженное содержание гетероатомов, таких, как S, N и O. Помимо этого, наблюдалось снижение среднего размера ароматических блоков молекул жидких продуктов, по сравнению с исходным сырьем, снижение суммарного содержания

парафинов и нафтенов с 24 до 20,8 %, а также увеличение соотношения  $N_{ар}/C_{ар}$  и длины алифатических заместителей в ароматических кольцах (с 0,76 до 0,78 и с 3,20 до 4,42 соответственно).

Изучение особенностей КПК модельных соединений (тетралин, 1,2-диметилнафталин, 1-нафтол) при 450 °С показало, что углеводороды в данных условиях претерпевают типичные реакции НТППР – дегидрирование и деметилирование. Так, в качестве основного продукта КПК тетралина выступал нафталин, 1,2-диметилнафталин превратился в смесь 1-метилнафталина и нафталина. 1-нафтол в условиях процесса претерпевал поликонденсацию и деоксигенацию, также превращаясь в нафталин. При КПК модельных соединений наблюдалось частичное восстановление катализатора (гематита) с превращением в магнетит. Однако, в случае проведения крекинга в отсутствие воды, гематит восстанавливался в смесь магнетита и металлического железа, что свидетельствует о значимой роли участия воды в процессе облагораживания углеводородного сырья в присутствии железооксидных катализаторов.

Технология гидровисбрекинга ТНС за счет использования воды и ультрадисперсного бикомпонентного катализатора на основе соединений Ni и K (далее обозначенный как Ni + K) была разработана в конце 90-х гг. и получила название Аквапросессинг [137–140]. Ее целью является улучшение эффективности традиционного висбрекинга за счет минимальных дополнительных капиталовложений, с получением стабильных жидких продуктов, обладающих более высоким качеством, по сравнению с продуктами традиционного висбрекинга без катализатора и воды.

Преимуществом технологии Аквапросессинг, по сравнению с традиционным висбрекингом, является то, что данная технология позволяет получать в одних и тех же условиях жидкие продукты облагораживания, обладающие более высокой стабильностью. Благодаря их повышенной стабильности, процесс КПК можно проводить в более жестких условиях – при более высокой температуре и/или меньшей объемной скорости подачи сырья. Это, в свою очередь, приводит к получению стабильных жидких продуктов облагораживания, которые характеризуются более высоким качеством – меньшей вязкостью, более высоким содержанием светлых фракций, вследствие повышенной степени конверсии недистиллируемых фракций. Данный результат достигается благодаря введению в процесс висбрекинга воды и бифункционального ультрадисперсного катализатора на основе комбинации металлов Ni + K. Выбор данной



системы был осуществлен на основании скрининга катализаторов, проведенного в [139]. Применение воды и катализатора способствует насыщению углеводородных радикалов, образующихся в ходе термических процессов крекинга углеводородов. Таким образом, образующиеся ароматические радикалы не претерпевают конденсацию с образованием асфальтенов, присутствие которых в жидких продуктах может приводить к их дестабилизации. Их насыщение происходит за счет водорода, образующегося из воды в присутствии катализатора Ni+K, размеры частиц которого составляют несколько десятков нанометров [136]. Предполагается, что K-содержащая компонента активирует процесс диссоциации воды, а Ni-содержащая – процессы НТППР и гидрирования/гидрокрекинга углеводородов [136,141,142].

Разработчики данной технологии не приводят результаты исследований конкретного состояния K и Ni-содержащих компонент данной каталитической системы в условиях процесса, предполагая, что они восстанавливаются до металлов [141,144] либо превращаются в оксиды никеля и калия [142]. Из работы [131] известно, что соль-предшественник катализатора на основе  $Ni^{2+}$ , при ее введении в сырье через стадию приготовления обратной эмульсии ее водного раствора с ТНС, в ходе КПК может превращаться в наночастицы фазы состава  $Ni_9S_8$ , чему способствует высокое содержание серы, характерное для сырья. Сульфиды никеля являются активными в процессах НТППР углеводородов, что было показано в [83].

Исследования превращений K-содержащей компоненты дисперсного катализатора в условиях КПК ТНС, на настоящий момент, в литературе не представлены.

Тем не менее, несмотря на то, что авторами технологии Аквапросессинг не было проведено исследований особенностей превращений Ni- и K-содержащих компонент каталитической системы в среде высокомолекулярного углеводородного сырья и водяного пара в условиях КПК ТНС, ее использование приводит к интенсификации процессов взаимодействия воды с углеводородами сырья, что было подтверждено с помощью использования воды, содержащей изотоп кислорода  $^{18}O$  [141,142].

КПК ТНС в формате Аквапросессинг проводят следующим образом. Компоненты ультрадисперсного катализатора вводят в две стадии. Сначала ТНС смешивают с водным раствором прекурсора K-содержащей компоненты катализатора – KOH, который нейтрализует нефтяные кислоты, присутствующие в сырье, затем к эмульсии добавляют раствор соли никеля (II) и подвергают ее термообработке при 350 – 370 °C с

формированием каталитической дисперсии – суспензии частиц катализатора в сырье. Роль нативных ПАВ выполняют соли нафтяных кислот, а также асфальтены и смолы, присутствующие в ТНС. Помимо них, дополнительно также могут быть использованы другие ПАВы, например, ТВИН 80 и СПАН 80. В полученной сырьевой дисперсии частиц катализатора в ТНС, концентрация Ni может варьироваться от 140 до 500 ppm, K – от 400 до 1200 ppm.

Далее полученную дисперсию используют для экспериментов по КПК в сравнении с паровым и термическим крекингом. Облагораживание ТНС проводят при 390 – 445 °С, давлении не более 2,1 МПа, соотношении воды к ТНС 0,05 : 1 по массе. В качестве эксперимента сравнения используют термический крекинг, проведенный в условиях, когда жидкие продукты находятся на границе их стабильности, по отношению к выпадению асфальтенов в осадок. Стабильность жидких продуктов определяется в соответствии со значением Р-индекса, который рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Р-индекс} = 1 + \frac{V(n\text{-цетана (мл)})}{m(\text{образца (г)})}$$

Р-индекс определяют путем постепенного добавления *n*-цетана к образцу жидких продуктов и контролируют начало выпадения асфальтенов в осадок с использованием оптического микроскопа. Минимальное значение Р-индекса, при котором образец считается стабильным к выпадению асфальтенов в осадок составляет 1,15-1,20.

Таким образом, сначала определяют комбинацию условий термического крекинга (температура и объемная скорость подачи сырья), в которых будет достигаться максимальная степень конверсии с Р-индексом равным 1,15. Данный эксперимент определяется как базовый, и далее с ним проводится сравнение, насколько можно увеличить степень конверсии сырья, которая выражается в степени превращения недистиллируемых фракций в дистиллируемые, при сохранении Р-индекса равного 1,15.

Так, в работе [141], по результатам проведенных экспериментов по облагораживанию арабского гудрона путем термокрекинга, парового крекинга и каталитического парового крекинга в присутствии 140 ppm Ni + 460 ppm K, было обнаружено, что в случае КПК при Р-индексе  $\leq 1,20$  максимально достижимая степень конверсии сырья составляет 33,5 %, в то время как в случае термокрекинга – 29,5 %. Схожие результаты были получены в [137], при облагораживании гудрона, полученного из нефти венесуэльского месторождения Тиа Хуана Песадо. Степень конверсии гудрона

во фракции с  $T_{\text{кип}} \leq 500$  °С удалось повысить с 28,2 до 36,3 %, при испытаниях на пилотной установке висбрекинга.

При испытаниях на промышленной установке висбрекинга мощностью 36000 барр/день, определяли степень конверсии венесуэльского ТНС в светлые фракции с  $T_{\text{кип}} \leq 350$  °С. В данном случае степень конверсии была повышена с 23 до 31 %, по сравнению с висбрекингом. В обоих случаях, значения Р-индекса составляли  $\geq 1,15$ .

Таким образом, паровой крекинг ТНС в проточном режиме в присутствии дисперсных катализаторов включает в себя пример технологии (гидровисбрекинг, Аквапросессинг), которая позволяет более эффективно облагораживать различное ТНС в масштабах, близких к промышленным, чем уже существующая технология (висбрекинг). К недостаткам гидровисбрекинга можно отнести сравнительно небольшую глубину превращений недистиллируемых фракций сырья. Однако для этого, очевидно, необходимо применять более высокое соотношение воды к сырью и, возможно, концентрацию катализаторов, либо проводить процесс в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

### **1.3.3.3. Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья в реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора**

В связи с такими особенностями ТНС, как высокая вязкость и склонность к коксообразованию, проведение КПК в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора невозможно без предварительной подготовки сырья. Одним из таких разработанных подходов является разбавление ТНС ароматическими растворителями (бензол, и пр.). Данный подход к переработке ТНС путем КПК был предложен Э. Фумото и др. [19]. Эффективность каталитической системы  $\text{ZrO}_2/\text{FeO}_x$  в атмосфере водяного пара обусловлена возможностью образования на ее поверхности активных форм водорода и кислорода из воды. Данный процесс происходит на поверхности  $\text{ZrO}_2$ , с последующим спилловером на фазу  $\text{FeO}_x$ , где далее они могут расходоваться в процессе КПК углеводородного сырья [145]. Процесс КПК проводят в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора, путем подачи 10 % раствора ТНС в бензоле или толуоле в качестве сырья, в виде восходящего потока.

При оптимизации состава каталитической системы на основе оксидов железа, параллельно с условиями процесса, были выявлены его следующие особенности.

Температура процесса не должна превышать 500 °С [20], при этом необходимо соотношение воды к раствору ТНС  $\geq 3 : 1$  по массе, в случае проведения экспериментов при атмосферном давлении [143,146]. Катализатор, при этом, должен содержать  $ZrO_2$  в своем составе [146,147]. При сбалансированном составе катализатора (8,2 масс. %  $ZrO_2$ , 7,0 масс. %  $Al_2O_3$ , 84,8 масс. %  $FeO_x$ ), образование кокса в продуктах процесса наблюдалось при недостаточном соотношении воды к сырью, температуре процесса более 500 °С [20], либо использовании сырья с повышенным содержанием коксового остатка по Конрадсону [148,149]. Кислород из воды и катализатора переходит в состав жидких продуктов в количестве менее 1 % [143,147,148].

Применение высококипящих растворителей (например, 1-метилнафталина) способствует подавлению коксообразования за счет того, что ТНС поступает в слой катализатора в разбавленном состоянии, в отличие от толуола и бензола, которые испаряются уже на входе в реактор [148,149].

Помимо этого, было показано, что использование воды в процессе крекинга ТНС снижает соотношение алкенов к алканам в жидких продуктах [143,147] и эффективно в процессах обессеривания дибензотиофена и реального сырья. Сера, при этом, может превращаться не только в  $H_2S$ , но также в  $SO_2$  [150].

Модифицирование катализаторов диоксидом церия улучшает их свойства, а проведение КПК при повышенном давлении (19 МПа, 420 °С) позволяет снизить соотношение воды к ТНС до 20 : 1 без потери катализатором активности. Участие воды в процессе КПК как химического реагента, было подтверждено с использованием воды, содержащей изотоп кислорода  $^{18}O$  [151].

Железооксидные катализаторы на основе красного шлама (отхода, образующегося при переработке боксита в процессе Байера), модифицированные  $ZrO_2$ , могут быть более эффективны, чем синтетические катализаторы схожего состава [133,152]. Было показано, что в случае использования таких катализаторов, обладающих макро-мезопористой текстурой возможно достижение конверсии гудрона 80 %, и увеличение соотношения Н/С в жидких продуктах до 1,91 (в исходном сырье – 1,34), при сохранении стабильности и способности к регенерации используемых катализаторов с выходом кокса менее 3 масс. % [152].

Помимо катализаторов на основе оксидов железа, промотированных  $ZrO_2$  и другими модификаторами, свою эффективность в процессе КПК ТНС также показали

катализаторы НТППР на основе системы NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21], в т.ч. с использованием макро-мезопористого носителя и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного смешанным оксидом CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [153,154], а также кислотные катализаторы на основе смешанных оксидов TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [22] и модифицированного β-цеолита [23]. В последнем случае, при использовании кислотных катализаторов, отмечалось повышенное содержание олефинов в жидких продуктах.

К сравнительным недостаткам данного подхода можно отнести необходимость использования значительного количества воды (минимум 20 : 1 по массе к сырью) а также ароматических растворителей для разбавления ТНС.

### **1.5 Основные подходы к регенерации дисперсных Мо-содержащих катализаторов гидрооблагораживания**

Как известно, молибден является широко распространенным металлом в катализаторах нефтепереработки. Для использования наиболее перспективных в переработке ТНС дисперсных катализаторов, представляющих собой наноразмерные частицы, например, сульфида молибдена в случае гидрокрекинга, равномерно распределенных в сырье, необходимо рассмотреть наиболее эффективные подходы к извлечению металлов, в частности молибдена, из отработанных катализаторов, аккумулированных в коксе после проведения процесса облагораживания. Для подобных катализаторов процесс регенерации заключается в извлечении молибдена из катализатора (находящегося преимущественно в виде сульфида молибдена) с дальнейшим его отделением от примесей других металлов на основании известных методик разделения металлов. Так, для извлечения молибдена из рудного сырья, содержащего молибденит, разработаны методы, основанные на окислении молибденита в водных растворах, такие как обработка азотной кислотой, кислородом под давлением в щелочных и кислых средах либо взаимодействие молибденового концентрата с гипохлоритом натрия [155]. Например, процесс гипохлоритного выщелачивания молибденсодержащих продуктов протекает согласно уравнению:



Все вышеуказанные процессы основаны на преобразовании сульфида молибдена в водорастворимую форму (например, молибдаты щелочных металлов) путем окисления с дальнейшим его выделением. Однако, в случае катализаторов нефтепереработки представленные процессы нерентабельны ввиду наличия большого количества побочного восстановителя – коксовых отложений на поверхности катализатора, что приводит к

повышенному расходу дорогостоящих окислителей. Регенерацию молибдена из такого типа отработанных катализаторов осуществляют методом, включающим в себя два этапа: концентрирование и стадии разделения-выделения. Для разделения и очистки молибдена от примесей после концентрирования используются традиционные методы, такие как осаждение, адсорбция, ионный обмен и экстракция растворителем. Основные методы разделения, очистки и извлечения молибдена, никеля и ванадия из растворов после выщелачивания включают: осаждение сульфида, осаждение соли аммония, поглощение углерода, ионный обмен и экстракцию растворителем [156].

Методы, применяемые при концентрировании молибдена, можно разделить на физические и химические. К физическим методам относятся центрифугирование, флотационное разделение и магнитная сепарация. В большинстве случаев подобные методы подразумевают предварительную подготовку молибденсодержащих катализаторов (чаще всего измельчение) [155].

#### **1.4.1.1. Физические методы регенерации катализаторов на основе молибдена**

- **Центрифугирование**

Так, например, отработанный катализатор переработки низкотемпературных бурых и каменных углей низкой степени метаморфизма, диспергированный в жидких продуктах представляет собой овальные частицы гексагонального  $\text{MoS}_2$  с диаметром от 40 до 500 нм, максимум кривой распределения  $\text{MoS}_2$  находится в районе 80 нм [157]. Однако, размер частиц угля, кокса и минеральных частиц в гидрогенизате составляет 5–50 мкм, т.е. в 50–500 раз выше, чем средний диаметр частиц катализатора [158] и, соответственно, существенное различие в массах данных частиц позволяет в результате центрифугирования частично разделить твердую фазу гидрогенизата и частицы катализатора. Данный подход можно классифицировать как косвенный метод выделения молибдена, а точнее, как процесс отделения катализатора от твердых продуктов процесса, что позволяет возвращать часть катализатора, оставшегося в жидком продукте после центрифугирования в процесс. Однако, как известно, промышленное использование центрифуг сопряжено со значительными экономическими затратами, связанными с их эксплуатацией и обслуживанием, поэтому для концентрирования большого количества молибденсодержащих субстратов данный подход не является перспективным.

- **Флотационное разделение**

Флотационное разделение основано на различиях в смачиваемости поверхностей разделяемых компонентов. Существует два типа флотационного разделения – прямая и обратная флотация. Прямая флотация предусматривает выделение целевого компонента (в данном случае – дисульфида молибдена) в пенный продукт (концентрат), и остальных – в камерный продукт (хвосты). Низкий эффект, наблюдаемый при флотационном обогащении шлама гидрогенизации углей, обусловлен наличием на поверхности частиц пленки кокса, что существенно уменьшает разницу в смачиваемости поверхности разделяемых компонентов, поскольку мелкодисперсные частицы могут выступать в качестве поверхностно-активных веществ.

- **Метод магнитной сепарации**

В основе метода магнитной сепарации лежат диамагнитные свойства основных компонентов минерального вещества угля (кварц, кальцит, доломит, алюмосиликаты). Они характеризуются удельной магнитной восприимчивостью ( $w$ ) менее  $15 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, в то время как молибденит является парамагнетиком с  $w$  в диапазоне  $(1 - 2,5) \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г. Низкое извлечение молибденита в магнитную фракцию связано с присутствием в шламе закоксованных агломератов, содержащих частицы минералов и катализатора.

Таким образом, на основе литературных данных о физических методах по обогащению шламов гидрогенизации углей для дальнейшего извлечения молибдена можно сделать вывод о низкой эффективности данных подходов. Имеющиеся на поверхности катализатора коксовые отложения значительно снижают эффективность данных методов. Для решения данной проблемы целесообразно использовать химические методы концентрирования молибдена.

#### **1.4.1.2. Химические методы регенерации катализаторов на основе молибдена**

В промышленности для выделения молибдена из отработанных гетерогенных катализаторов гидродесульфуризации используются следующие методы [159]:

1. Кислотное выщелачивание либо с помощью  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  или  $(COOH)_2$  часто после стадии обжига;
2. Выщелачивание при помощи  $NaOH$ , иногда после стадии обжига;
3. Термическая обработка с  $Na_2CO_3$ ,  $NaCl$  или  $NaOH$  с последующим выщелачиванием водой или  $Na_2CO_3$ ;
4. Выплавка непосредственно или после прокаливания;
5. Безводное хлорирование;

## 6. Биологическое выщелачивание.

Можно заметить, что основным способом удаления коксовых отложений с поверхности катализаторов является обжиг катализатора. Однако, практикуется и выделение молибдена без предварительной высокотемпературной обработки. В случае дисперсных катализаторов носитель отсутствует и отработанный катализатор чаще всего представлен как аккумулялированные в коксе соединения металла, инкапсуляция которых в аморфном углероде значительно снижает эффективность химической обработки без предварительного удаления коксового окружения. Следовательно, для увеличения доступной поверхности необходимо использовать либо измельчение, либо обжиг углеродной матрицы. Последний метод более предпочтителен ввиду наличия нескольких преимуществ, которые будут обсуждены далее.

В патентах, заявленных компанией Chevron [160,161], описан способ выделения дисперсных частиц катализатора из остатков переработки ТНС. Из суспензии, содержащей жидкие углеводороды и отработанный катализатор, осаждают асфальтены, смесь подают в центрифугу для разделения на жидкие углеводороды (выход 10 – 30% от исходного продукта) и тяжелые фракции включая агломераты асфальтенов с капсулированными твердыми частицами катализатора. Тяжелая фракция далее подвергается коксованию в инертной атмосфере при температурах 350 – 550 °С. Горячий твердый кокс подают в емкость с водой, в результате теплового удара при контакте с холодной водой происходит распад агломерированных частиц с образованием суспензии частиц кокса в воде. Водную суспензию кокса направляют в мельницу для измельчения частиц кокса до 10 – 60 мкм с целью последующего извлечения металлов.

В аналогичном патенте компании Chevron [162] предложен способ регенерации суспензии катализатора в тяжелой нефти, основанный на пиролизе при 450 – 510°С, с получением более легких продуктов: газа, жидких продуктов и кокса. Кокс измельчают в шаровой мельнице до 44 мкм и проводят автоклавное выщелачивание соединений молибдена водным раствором аммиака в присутствии кислорода.

Таким образом, в представленных способах основополагающим подходом к выделению молибдена можно рассматривать последовательность процессов коксования и измельчения. Подобная подготовка сырья к извлечению и регенерации дисперсного катализатора позволяет концентрировать катализатор путем его аккумулялирования в коксовом остатке. Однако, дальнейшее измельчение катализатора и



выделение из него молибдена рентабельно только при высоких концентрациях последнего, иначе степень извлечения наноразмерного молибденсодержащего субстрата из микронных частиц кокса может оказаться неудовлетворительной.

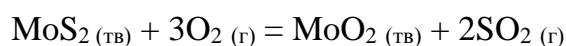
В качестве процесса концентрирования молибдена наиболее широкое распространение приобрел процесс обжига, поскольку он прост в реализации и универсален для различного рода отработанных катализаторов [163]. Помимо удаления углерода путем окисления его до оксидов происходит преобразование нерастворимого в аммиачной воде сульфида молибдена в растворимый триоксид молибдена [164]. Процесс протекает с сильным экзотермическим эффектом в соответствии с уравнением 2.



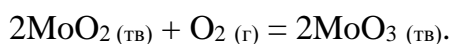
$$\Delta_r G^\circ = -2132000 + 421,98T \text{ Дж/моль} \quad (3)$$

где  $\Delta_r G^\circ$  – стандартное изменение свободной энергии Гиббса процесса, протекающему согласно уравнению (2), а  $T$  - абсолютная температура (К). Согласно уравнению (3)  $\Delta_r G^\circ$  составляет  $-2006$  кДж/моль при  $298$  К. Таким образом, процесс обжига термодинамически разрешен уже при комнатной температуре и ввиду экзотермичности процесса не требуется внешний источник тепла, т.е. реакция может протекать в автотермическом режиме. Смещение равновесия в сторону исходного дисульфида молибдена происходит если  $\Delta_r G^\circ \geq 0$ , то есть при  $T \geq 5000$  К. Очевидно, что в реальных производственных условиях достичь такой высокой температуры системы невозможно, следовательно, процесс окисления дисульфида до триоксида молибдена будет протекать количественно.

Исследование окисления молибденового концентрата (преимущественно  $\text{MoS}_2$  и  $\text{SiO}_2$  – 83,1 и 11,0 масс. % соответственно) с различным размером гранул при различных концентрациях кислорода (10, 20 и 30 об. %) методом термогравиметрического анализа [164] показало, что при температуре приблизительно при  $450$  °С масса образцов уменьшается, что обусловлено следующей реакцией:



При увеличении температуры до  $550$  °С, масса образца начинает возрастать, что связано протеканием следующего превращения:



При увеличении температуры процесса выше 1100 °С возможна последующая возгонка  $\text{MoO}_3$  и его дальнейшее улавливание [155].

Также отмечено, что для дисульфида молибдена с меньшим размером частиц характерно увеличение скорости реакции и большая степень конверсии, что в первую очередь связано с увеличением границы раздела между дисульфидом молибдена и кислородом воздуха, т.е. увеличением площади реагирующей поверхности, что является положительным аспектом для дисперсных наноразмерных частиц катализатора. Однако, с другой стороны, вследствие своих нанометровых размеров данные частицы молибденсодержащих соединений могут сублимироваться при более низкой температуре, что в свою очередь, может привести к большим потерям молибдена в процессе отжига отработанного катализатора. При этом также происходит спекание наноразмерных частиц и, следовательно, повторное использование непосредственно зольного остатка становится невозможным. Из этого следует, что процесс регенерации катализатора в данном случае подразумевает возобновление предшественника катализатора.

Отжиг коксовых отложений, содержащих дисперсные катализаторы на основе молибдена, ввиду вышеуказанных особенностей последних, помимо того, что сопряжен с поступлением в атмосферу большого количества дымовых газов, в состав которых входят и токсичные компоненты ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  и др.), также может характеризоваться потерями молибдена при сублимации. Следовательно, необходимо устанавливать системы очистки газов от соединений серы, азота и аппаратов, позволяющих улавливать не менее 99% содержащихся в них твердых частиц, в том числе соединений молибдена.

## 1.6 Заключение

Ухудшение качества углеводородного сырья приводит к необходимости разработки подходов к переработке нетрадиционного – тяжелого нефтяного сырья. Вследствие дороговизны операций с таким сырьем на всех стадиях – от добычи до переработки на НПЗ, разрабатываемые подходы должны быть максимально доступными, и в то же время – обеспечивать выход жидких продуктов и их качество на приемлемом уровне. Использование воды для добычи, предобработки и облагораживания ТНС является одним из таких подходов, сочетающим в себе немало преимуществ, по сравнению с традиционными.

Акватермолиз, наряду с другими процессами внутрислоевого обогащения – низкотемпературным окислением и внутрислоевым горением, является перспективной технологией предобработки тяжелых нефтей и битумов перед транспортировкой по трубопроводу. Однако, вследствие малоинтенсивных процессов крекинга углеводородов и их взаимодействия с водой, данный подход может быть направлен только на снижение вязкости сырья и добычу ТНС.

Для повышения глубины превращений тяжелого нефтяного сырья и интенсификации процессов взаимодействия воды и углеводородов необходимо проводить процесс при температурах более 400 °С, когда процессы крекинга углеводородов также идут со значительной скоростью. В температурном интервале 400 – 500 °С, вода может существовать в форме сверхкритического флюида, либо водяного пара. Обогащение ТНС в сверхкритической воде обладает многими преимуществами за счет того, что СКВ имеет свойства неполярной среды, которая может экстрагировать более легкие углеводороды и диспергировать более тяжелые, нерастворимые в ней, приводя к подавлению коксообразования и увеличению выхода жидких продуктов только за счет данного эффекта. В то же время, СКВ хорошо смешивается со многими газами (водород, кислород и др.), что используется для повышения эффективности процесса обогащения.

Критическим недостатком обогащения в СКВ является ее высокая коррозионность по отношению к материалам конструкций установок обогащения и катализаторам. Вследствие этого, в данном случае возможно использовать наименее широкий ассортимент катализаторов, по сравнению с другими подходами. Еще одним недостатком является наиболее жесткие условия процесса (давление  $\geq 22,1$  МПа).

Паровой крекинг ТНС лишен недостатков подходов с использованием суб- и сверхкритической воды, однако вследствие того, что водяной пар не обладает схожими свойствами среды, эффективность парового крекинга ТНС в статическом режиме, в котором обычно проводят эксперименты по обогащению в суб- и СКВ, незначительна. В проточном режиме, паровой крекинг характеризуется большей эффективностью (так же, как и обогащение в СКВ), особенно при использовании ТНС в виде раствора в ароматических растворителях.

Следует отметить, что для возможности использования воды в процессе обогащения как химического агента – источника водорода и кислорода, как в случае

облагораживания в СКВ, так и в случае использования воды в виде пара, необходимо использование катализаторов. Наиболее эффективными в данных процессах являются катализаторы окислительного крекинга и низкотемпературного парциального парового риформинга. В первом случае, наиболее эффективными показали себя оксиды железа и церия, модифицированные  $ZrO_2$ . Их эффективность связана с возможностью восстанавливаться углеводородами сырья с отдачей решеточного кислорода и реокисляться водой с возвратом кислорода в решетку и образованием *in situ* водорода. Диоксид циркония в условиях каталитического парового крекинга атмосфере воды способен расщеплять воду с образованием активных форм водорода и кислорода, что делает его эффективным промотором катализаторов окислительного крекинга.

Использование неподвижного слоя катализатора в проточном реакторе в процессе парового крекинга ТНС сопряжено с рядом проблем, связанных с высокой вязкостью и прочими особенностями ТНС. Для нивелирования данных негативных эффектов используют ароматические растворители для разбавления ТНС. Данные о паровом крекинге ТНС с использованием катализатора в форме неподвижного слоя и ТНС в неразбавленном виде отсутствуют. Использование катализаторов в форме высокодисперсных частиц, диспергированных в сырье, позволяет избежать основных проблем, возникающих при переработке ТНС в присутствии гетерогенных катализаторов в форме неподвижного слоя.

Таким образом, на основании анализа научных работ по облагораживанию ТНС, основных промышленных процессов его переработки, а также современных представлений в области использования воды в качестве облагораживающего агента была сформулирована основная цель данной работы и поставлены научные задачи. По результатам анализа литературы для исследования были выбраны дисперсные катализаторы, обладающие рядом преимуществ перед гетерогенными катализаторами в переработке ТНС. Наиболее перспективным направлением исследований было выбрано исследование Ni- и Mo-содержащих дисперсных катализаторов, поскольку последний представляет аналог FeZr-катализаторов в плане возможности окислительно-восстановительных взаимодействий с сырьем и водой за счет наличия множества переходных степеней окисления. Также вышеуказанные металлы зарекомендовали себя как компоненты эффективных катализаторов в процессах гидрооблагораживания тяжелого нефтяного сырья. На основании анализа тенденций, представленных в

литературе по регенерации катализаторов нефтепереработки, была сформулирована следующая задача, входящая в концепцию данной диссертационной работы: исследование процесса регенерации дисперсного молибденсодержащего катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в статическом режиме с точки зрения потерь молибдена в ходе сублимации и фазового состава молибденсодержащего зольного остатка.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

Для экспериментов использовали высокосернистую тяжелую нефть (респ. Татарстан) с высоким содержанием серы (4,3 мас. %). Нефть не содержит фракций с  $T_{\text{кип}} < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , содержит 21 мас. % фракций с  $T_{\text{кип}} = 200\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 31 % с  $T_{\text{кип}} = 350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 48% высококипящих фракций с  $T_{\text{кип}} > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В таблице 2 представлены данные по HCNS–О составу, содержанию металлов и физические характеристики исходной тяжелой татарской нефти, такие как плотность, вязкость, фракционный состав, групповой состав, коксуемость и содержания металлов.

Таблица 2 – Характеристики исследуемой высокосернистой тяжелой татарской нефти

Элементный состав		Содержание (мас. %)		
C		82,8		
H		12,0		
S		4,3		
N		0,6		
O		0,3		
Атомное соотношение H : C		1,74		
Содержание V, ppm		200		
Содержание Ni, ppm		60		
Плотность, г/см <sup>3</sup>		0,96		
Вязкость (при 60 °C), мм <sup>2</sup> /с		226		
Коксуемость про Конрадсону, мас. %		9,7		
Фракционный состав, мас. %				
бензин. фракции (н.к. < 200 °C)		0		
дизель. фракции (200–350 °C)		21		
вакуумный газойль (350–500 °C)		31		
гудрон (> 500 °C)		48		
Групповой состав, мас. %				
углеводороды		смолы		асфальтеновые компоненты
насыщенные	ароматические	бензольные	спиртобензольные	
25,4	44,7	13,4	10,3	6,4

## 2.2 Методика приготовления дисперсий катализатора в тяжелой нефти

Приготовление обратных эмульсий осуществляли путем диспергирования (диспергатор Т 25 basic ULTRA–TURRAX, фирмы IKA) водных растворов прекурсоров катализатора в тяжелой нефти при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Стадии приготовления:

1) приготовление водного раствора соли прекурсора путем растворения заданного количества соли в воде. В рамках данной работы в качестве прекурсоров использовали парамолибдат аммония (ПМА) –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и нитрат никеля –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В опытах были использованы растворы прекурсоров с концентрацией металла для достижения содержания металла в конечной дисперсии от 3000 до 20000 ppm.;

2) приготовление обратной эмульсии ТН/вода. К ТН (150 г) добавляли необходимое количество водного раствора прекурсора и производили смешение с помощью диспергатора (при 24000 об/мин в течение 3 минут);

3) дисперсии получали путем термообработки обратных эмульсий в инертной атмосфере аргона. Температурные условия (210 °С) подбирались с учетом свойств исходной тяжелой нефти ( $T_{\text{н.к.}} = 225\text{ °С}$ ) во избежание кипения светлых углеводородных фракций, а также для обеспечения разложения предшественника катализатора. Термообработку полученных эмульсий проводили с использованием автоклавной установки (рис. 3) производства фирмы Parker (США) в токе аргона (скорость подачи 300 мл/мин) при 210 °С в течение 1 ч в реакторе объемом 1 л. Время достижения нужной температуры составляло 30 мин. Воду и газообразные продукты разложения эмульсии собирали в ловушку. Полученные дисперсии охлаждали до комнатной температуры.

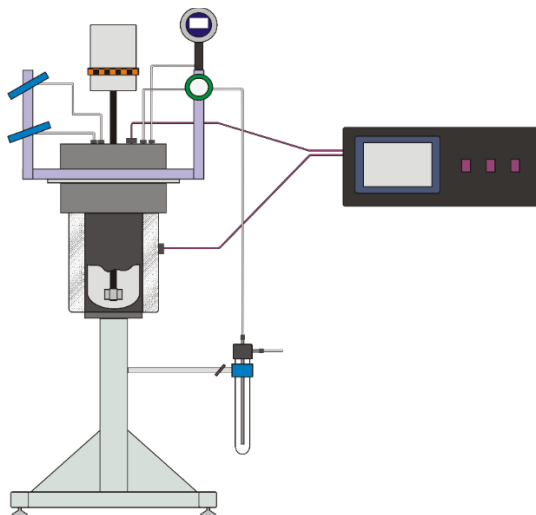


Рисунок 3 – Схема автоклавной установки для парового крекинга тяжелой нефти

### **2.3 Методика эксперимента по каталитическому паровому крекингу тяжелой нефти в статическом режиме**

Для проведения эксперимента по каталитическому паровому крекингу тяжелой нефти в автоклавную установку загружали дисперсию прекурсора катализатора и необходимое количество воды. Перед началом эксперимента проводили тест на герметичность, путем нагнетания в реактор аргона до достижения давления в системе 10 МПа, с последующей продувкой аргона для удаления остатков воздуха.

Далее в тексте диссертации эксперименты обозначены как  $x$  мас. % металла, например 0,3 мас. % Ni, что соответствует массовому содержанию данного элемента в системе ТН-прекурсор катализатора. Массовое содержание самого дисперсного катализатора не приводится, поскольку не для всех каталитических систем был определен фазовый состав методами XANES/EXAFS.

Для испытаний в статическом режиме к дисперсии катализатора добавляли необходимое количество дистиллированной воды в соотношении ТН : вода = 1 : 0,3 по массе. В данной работе эксперименты по обогащению высокосернистой татарской тяжелой нефти проводили при температурах 350, 425 и 450 °С с различной продолжительностью процесса (0,25, 0,5, 1 и 4 ч). Начальное давление в системе было равно атмосферному. Давление в системе в основном зависело от температуры, присутствия воды в системе и загрузки реагентов и лежало в диапазоне (130-190 атм).

По окончании процесса реактор охлаждали сжатым воздухом. После охлаждения реактора газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии.

#### **Методика разделения и пробоподготовки продуктов парового крекинга тяжелой нефти**

Смесь жидких продуктов, воды и кокса переносили из реактора в колбу, в которой смесь отстаивали. Затем основную часть жидких продуктов декантировали в другую колбу. Оставшуюся смесь жидких продуктов, воды и кокса разбавляли дихлорметаном с последующим фильтрованием смеси от кокса на фильтре Шотта (пористость S2), с использованием колбы Бунзена под вакуумом. Оставшийся на фильтре кокс промывали избытком дихлорметана от жидких продуктов. От раствора жидких продуктов в дихлорметане на делительной воронке отделяли воду, после чего от него отгоняли дихлорметан на ротационном испарителе (до 80 °С). Остаток в перегонной колбе



объединяли с жидкими продуктами, содержащими легкие углеводородные фракции. Данную смесь органических продуктов подвергали дальнейшему анализу. Коксовый остаток на фильтре Шотта сушили при 110 °С до постоянной массы (в среднем 24 часа).

Во всех экспериментах при сведении материального баланса учитывали выходы всех продуктов, потери в ходе процессов облагораживания связаны с методикой проведения эксперимента и включают в себя:

1. потери, связанные с высокими давлениями и температурами в ходе процесса в автоклавной установке (о чем свидетельствует увеличение забалансовой части при увеличении температуры и давления, что приводит к занижению приведенного значения выходов газообразных продуктов, светлых фракций, синтетической и полусинтетической нефти);
2. потери при разделении/объединении жидких продуктов и выделении коксового остатка;
3. потери при определении массы газообразных продуктов, что связано с тем, что часть газообразных продуктов, включая S- и N-содержащие продукты, при проведении хроматографического анализа не детектировалась ввиду технических ограничений.

#### **2.4 Методика эксперимента по регенерации катализатора, аккумулированного в коксовых отложениях**

Эксперименты по подбору условий регенерации катализатора, аккумулированного в коксе после проведения процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии молибденсодержащих дисперсных катализаторов, проводили с использованием горизонтального термостатируемого трубчатого кварцевого реактора с возможностью контроля скорости подачи воздуха. В данных экспериментах расход воздуха составил 45 л/ч. Кокс предварительно измельчали и отбирали фракцию с размерами 0,25-0,5 мм, навески кокса отбирали таким образом, чтобы количество углерода было постоянным (в случае кокса предоставленного АО «Газпромнефть-ОНПЗ» его масса составила 1,100 – 1,200 г). В случае исследования процесса сжигания в качестве модельных смесей использовали механическую смесь кокса и молибденсодержащих соединений –  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ . Массы модельных соединений рассчитывались таким образом, чтобы содержание Мо в конечной смеси составило 15 мас. %, в экспериментах

использовали фракцию менее 0,1 мм. В случае использования кокса каталитического парового крекинга его масса лежала в диапазоне 1,350 – 1,450 г.

Определение времени полного окисления кокса проводили с помощью газоанализатора «Тест-1» путем измерения концентраций CO и CO<sub>2</sub> в процессе сжигания. По достижении вышеуказанных значений до уровня нулевой линии эксперимент считался завершенным. Выход CO и CO<sub>2</sub> определяли путем интегрирования графиков концентраций соответствующих газов. Также была рассчитана доля сублимированного молибдена путем сведения материального баланса по молибдену с учетом фазового состава золы, определенного методом РФА и CHNS-элементного анализа.

Расчет материального баланса по углероду производили на основе данных CHNS-анализа коксовых отложений и концентраций CO и CO<sub>2</sub> в газообразных продуктах сжигания. Для расчета использовали следующую формулу:

$$\eta_C = \frac{((\phi_{CO} + \phi_{CO_2}) * U * \tau * M_C * \frac{p}{RT}) * \beta + \omega_{C \text{ в золе}} * m_{\text{зола}}}{\omega_{C \text{ в коксе}} * m_{\text{кокс}}} * 100\%$$

$\eta_C$  – материальный баланс по углероду, соотношение измеренного содержания углерода в продуктах к содержанию в реагентах, %.

$\phi_i$  – объемная доля i-го компонента в газовой фазе (согласно данным газовой хроматографии), об. %.

$U$  – объемная скорость подачи воздуха в реактор, л/ч.

$\tau$  – время сжигания, ч.

$M_C$  – молярная масса углерода – 12,01 г/моль.

$p$  – давление на выходе из системы (у газоанализатора) – 1 атм.

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $0,082 \frac{\text{атм*л}}{\text{моль*К}}$

$T$  – температура газовой фазы, К.

$\beta$  – разбавление газовой фазы воздухом перед блоком ГХ (в нашем случае для достижения рабочего диапазона концентраций угарного и углекислого газов газоанализатора газовую фазу разбавляли воздухом в 2 раза).

$\omega_{C \text{ в коксе}}, \omega_{C \text{ в золе}}$  – массовая доля углерода в коксе и зольном остатке соответственно (согласно данным элементного анализа), мас. %.

$m_{\text{кокс}}, m_{\text{зола}}$  – масса кокса и зольного остатка соответственно, г.

## **2.5 Физико-химические методы исследования исходной тяжелой нефти и продуктов облагораживания**

### **Хроматографический анализ газообразных продуктов**

Неконденсируемые газообразные продукты ( $C_1$ – $C_4$  алканы, водород,  $CO$ ,  $CO_2$ ) анализировали на газовом хроматографе ХРОМОС ГХ 1000 с помощью насадочных колонок с силихромом и активированным углем (длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм), применяя детекторы ДТП и ПИД. В качестве газа–носителя использовали аргон.

### **Выделение асфальтенов из тяжелой нефти**

Выделение асфальтенов из тяжелой нефти полученных каталитических дисперсий для анализа их физико-химических свойств осуществляли согласно методике, представленной в работе [165].

### **CHNS- элементный анализ жидких и твердых продуктов переработки тяжелой нефти**

Элементный CHNS-состав жидких и твердых образцов определяли на CHNS-O анализаторе VARIO EL CUBE (Elementar Analysensysteme, Германия). Проба анализировалась не менее трех раз с последующим усреднением полученных данных.

### **Определение фракционного состава жидких нефтепродуктов по ASTM-1160**

Фракционный состав тяжелой нефти и жидких продуктов ее переработки определяли путем разделения на фракции с использованием полуавтоматического аппарата для фракционирования тяжелых и остаточных нефтепродуктов B/R Instrument Corp. (США). Анализ проводился в соответствии со стандартом ASTM-1160.

### **Определение вязкости жидких нефтепродуктов**

Определение кинематической вязкости исходной тяжелой нефти и продуктов ее переработки осуществляли с помощью калибровочных вискозиметров обратного тока ВНЖ 3.41, ВНЖ 0.61 и ВНЖ 0.8 при 25 °С согласно ГОСТ 33-2000.

### **Определение плотности жидких нефтепродуктов**

Определение плотности исходной ТН и жидких продуктов ее переработки проводили с использованием пикнометра ПЖЗ-1-25 согласно ГОСТ 3900-85. При

каждом измерении производили термостатирование пикнометра, заполненного анализируемым образцом, при температуре 25 °С.

### **Определение зольности твердого остатка (кокса)**

Зольность кокса определяли в соответствии с методикой, представленной в работе [166], при которой образец кокса, содержащий катализатор, сжигается в муфельной печи при температуре 550 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч.

### **Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердого остатка после проведения процесса проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с применением линейного детектора Lynxeye (1D). Для исследования использовалось монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). Съемка выполнялась на дифрактометре Thermo X'tra, в диапазоне углов 10-80° с шагом по  $2\theta = 0,05^\circ$  и временем накопления 3 секунды в каждой точке. Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывались по формуле Селякова-Шерера на основании полуширины дифракционных линий [167].

### **Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения**

Образцы кокса, содержащие катализатор после экспериментов, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм. Частицы образца наносились путем диспергирования его взвеси в спирте на алюминиевую подложку с использованием ультразвукового диспергатора.

### **Методы рентгеновского поглощения XANES/EXAFS**

Измерения рентгеновских спектров XANES/EXAFS на К-крае поглощения Мо проводились на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) [168]. Энергия электронного пучка в накопительном кольце составляла 2,5 ГэВ при токе в диапазоне 50-120 мА. Для монохроматизации синхротронного излучения использовался кремниевый монокристалл с ориентацией (220) в виде моноблока с вырезом (“Бабочка”), установленный на гониометрической головке, обеспечивающий энергетическое

разрешение  $\Delta E/E = 10^{-4}$ . Для измерения рентгеновского поглощения порошок исследуемых образцов помещался между тонкими каптоновыми пленками. Одновременно со спектром каждого катализатора записывали спектр поглощения порошка металлического молибдена. Интенсивность рентгеновского пучка до и после прохождения через образец измеряли с помощью двух ионизационных камер, соответственно. Токовые сигналы измеряли цифровыми пикоамперметрами Keithley 6487. Экспериментальные спектры обрабатывали с применением стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка К-края и выделения атомного поглощения с последующим Фурье-преобразованием полученных спектров EXAFS в интервале варьирования волнового вектора фотоэлектронов  $k$  от 2,0 до 14,0  $\text{\AA}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$  используя программный пакет IFEFFIT [169]. Пороговая энергия ионизации  $E_0$  выбиралась по величине максимума первой производной К-края и в дальнейшем ее варьировали для более точной подгонки. Для определения химического состава XANES спектры исследуемых образцов аппроксимировались линейной суперпозицией спектров реперных образцов.

### **Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)**

Для исследования образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой использовали спектрометр Agilent серии 7700 (Agilent Technologies, США). Озоление нефти/нефтепродуктов проводили в соответствии с требованиями стандартного метода UOP 391-91, данный метод характеризуется сравнительно низкими значениями предела обнаружения определяемых элементов. Навеску пробы нефти/нефтепродуктов массой 0,100 г методом мокрой минерализации подвергали разложению в концентрированной серной кислоте. Озоление полученного кокса проводили в муфельной печи при 540 °С в течение 1-4 часов. Зола растворяли в концентрированной азотной кислоте, охлаждали и разбавляли деионизированной водой до 100 мл. Далее исследуемые растворы, а также специально полученные градуировочные растворы анализировали с помощью ИСП-МС.

### **Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ**

Определение элементного состава твердых и жидких образцов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X. Анализ проводили в атмосфере гелия во избежание испарения пробы в вакууме или засорения вакуумной камеры

порошком. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовали рентгеновскую трубу с анодом из родия. Процентное содержание элементов оценивали с помощью программы для анализа UniQuant. Образец порошка помещали в кассету для анализа, затем кассету помещали в камеру спектрометра, предварительно заполненную гелием, после чего проводили измерения. Для перекрытия диапазона элементов от фтора до урана, для каждого образца проводили 5 сканов с использованием определенных следующих комбинаций кристалл/детектор/коллиматор. В результате анализа получали спектры, показывающие зависимость количества квантов от длины волны излучения в диапазоне от 0,4 до 28Å. После этого проводили автоматическую идентификацию присутствующих в пробе элементов по значениям длин волн характеристических линий. Далее при помощи программы UniQuant проводили автоматическое сглаживание спектров, вычитание фона и расчет концентраций с учетом межэлементных влияний.

### **Глава 3. Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти**

#### **3.1 Исследование процесса некаталитического термического и парового крекинга тяжелой нефти.**

Для корректного заключения об эффективности любого термического процесса необходимо учитывать совокупность его показателей в целом. Поэтому был проведен комплексный анализ продуктов парового крекинга ТН, были определены такие показатели процесса, как выход светлых фракций ( $T_{\text{кип}} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), выход фракций с температурой кипения до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (так называемой синтетической нефти – СН), суммарный выход жидких продуктов (полусинтетической нефти – ПСН), выход кокса и газообразных продуктов, соотношение Н : С в жидких продуктах и содержание серы в жидких продуктах и коксе.

На первом этапе было проведено исследование термического (ТК) и парового крекинга (ПК) ТН при  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также эксперимент по паровому крекингу ТН при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  для исследования влияния повышенной температуры на процесс. В таблице 3 представлены свойства продуктов, полученных при проведении данных экспериментов – выход всех продуктов и материальный баланс, содержание серы в жидких и твердых продуктах, выход светлых фракций ( $T_{\text{кип}} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), и др. параметры. Во всех экспериментах при сведении материального баланса учитывали выходы всех продуктов превращений, потери в ходе процессов облагораживания связаны с методикой проведения эксперимента и включают в себя потери, связанные с высокими давлениями и температурами в ходе процесса в автоклавной установке, а также при разделении/объединении жидких продуктов и выделении коксового остатка.

При  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$  паровой крекинг ТН, по сравнению с термическим, приводит к увеличению выхода светлых фракций. Увеличение температуры парового крекинга до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  привело к незначительному изменению выхода светлых фракций (с 50 до 51 мас. %), однако при этом наблюдался значительный рост выхода кокса и газообразных продуктов (суммарно с 9 до 21 %), с одновременным снижением выхода жидких продуктов в целом. Поэтому более детальное исследование процесса парового крекинга при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в присутствии катализатора было решено провести в дальнейшем, после выбора наиболее подходящей каталитической системы и изучения влияния других параметров эксперимента.

Газообразные продукты (табл. 4) содержали в основном  $C_1$ – $C_4$  углеводороды и небольшую примесь водорода (3 – 5 об. %), в случае парового крекинга в продуктах был также зафиксирован CO (0,5 – 0,6 об. %).  $CO_2$  в газообразных продуктах обнаружен не был, вероятнее всего по причине значительного содержания сероводорода и, возможно, других серосодержащих соединений в продуктах, которые мешали его корректному детектированию и определению содержания (в области времени удерживания  $CO_2$  на хроматограммах наблюдали интенсивные и широкие неидентифицируемые пики).

Таблица 3 – Выход жидких продуктов, кокса и газообразных продуктов, соотношение Н:С в жидких продуктах при проведении экспериментов по паровому и термическому крекингу ТН без катализатора при 425 и 450 °С (время процесса – 1 ч)

Показатель		ТК <sup>3</sup> 425	ПК <sup>4</sup> 425	ПК 450
Выход, мас. %	ПСН <sup>1</sup>	83	82	72
	Кокс	7	7	16
	Газообр. продукты	2	2	5
	Мат. баланс	92	91	93
Содержание S, мас. %	ПСН	3,5	3,3	3,3
	Кокс	6,4	6,3	5,5
Выход светлых фракций ( $T_{кип.} < 350$ °С), масс., %		47	50	51
Выход $CH_2$ , мас. %		65	64	64
Плотность жидких продуктов, г/см <sup>3</sup>		0,93	0,91	0,92
Атомное соотношение Н : С в жидких продуктах		1,63	1,64	1,57

1 – полусинтетическая нефть

2 – синтетическая нефть

3 – термический крекинг

4 – паровой крекинг

Таблица 4 – Состав газообразных продуктов термического и парового ТН при 425 °С и парового крекинга ТН при 450 °С в течение 1 ч

Продукт	Содержание продуктов, об. %		
	ТК <sup>2</sup> 425	ПК <sup>3</sup> 425	ПК 450
H <sub>2</sub>	4,9	3,0	5,0
CO	0	0,6	0,5
CO <sub>2</sub>	0	0	0
$C_1$ – $C_4$ УВ <sup>1</sup>	57,6	52,7	66,3
$C_{5+}$ УВ, N- и S-сод. соед., вкл. H <sub>2</sub> S	37,5	43,7	28,2

1 – углеводороды

2 – термический крекинг

3 – паровой крекинг

Таким образом, на данном этапе было установлено, что использование воды в процессах облагораживания тяжелой нефти приводит к незначительному увеличению



содержания светлых фракций в полусинтетической нефти с меньшим содержанием серы. В данных условиях процессы с участием воды влияют незначительно на общие показатели качества продуктов облагораживания, что, вероятнее всего, связано с относительно небольшим соотношением воды к сырью (0,3 : 1) и отсутствием катализатора, промотирующего вышеуказанные процессы. Ввиду характера термических превращений ТНС, обсужденных ранее (см. пункт 1.1 литературного обзора), на первом этапе исследований была выбрана температура 425 °С, поскольку при более высоких температурах вклад реакций конденсации значителен, что в свою очередь приводит к снижению выхода полусинтетической нефти. Для дальнейшего изучения каталитического парового крекинга был проведен ряд экспериментов по облагораживанию тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе никеля.

### **3.2 Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе никеля**

Для оценки эффективности каталитического парового крекинга использовали следующие параметры: выход светлых фракций ( $T_{\text{кип.}} < 350$  °С), синтетической нефти – фракции с  $T_{\text{кип.}} < 500$  °С и полусинтетической нефти – выход жидких продуктов в целом, а также выход нефтяного кокса и газообразных продуктов и атомное соотношение Н : С, вязкость и плотность. Полученные результаты представлены в таблице 5. Из ее данных можно видеть, что при увеличении концентрации катализатора на основе Ni выход жидких продуктов постепенно снижается с увеличением выхода кокса и небольшим увеличением выхода газообразных продуктов. При этом, в случае экспериментов, где содержание Ni не превышает 1,0 мас. %, выход светлых продуктов держится на одном уровне и составляет 50 мас. %.

Также видно, что в случае экспериментов без воды (БВ с 1,0 и 2,0 мас. % Ni) вода позволяет достичь большего насыщения жидких продуктов водородом при сопоставимых выходах кокса. Также было обнаружено, что каталитический паровой крекинг приводит к увеличению соотношения Н : С в жидких продуктах до 1,67 – 1,69 по сравнению с паровым крекингом, даже при концентрации Ni равной 0,3 мас. %. При этом, в экспериментах без воды, а также при паровом крекинге без катализатора, соотношение Н : С составляет 1,64, что, по-видимому, связано с тем, что в отсутствии катализатора насыщение водородом жидких продуктов происходит в

меньшей степени, а в случае каталитического крекинга в отсутствии воды водород из сырья переходит в газообразные продукты в виде водорода и  $C_1$ - $C_4$  углеводородов с высоким отношением  $H : C$ .

Таблица 5 – Выход жидких продуктов, кокса и газообразных продуктов, соотношение  $H : C$  в жидких продуктах, в зависимости от концентрации катализатора, при проведении экспериментов по паровому крекингу ТН в присутствии Ni катализатора при 425 °С (время процесса – 1 ч)

Выход, мас. %	ТН <sup>1</sup>	ПК	Содержание катализатора, мас. %				
			0,3	1,0	1,0 БВ <sup>2</sup>	2,0	2,0 БВ
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350$ °С)	21	50	50	50	50	46	48
СН	52	64	63	61	60	59	58
ПСН	100	82	81	77	78	76	74
Кокс <sup>3</sup>	–	7	8	11	12	13	15
Газ	–	2	2	3	3	4	3
Баланс	100	91	93	91	93	93	92
Соотношение $H : C$ в жидких продуктах	1,74	1,64	1,68	1,67	1,64	1,69	1,64

1 – исходная тяжелая нефть

2 – без использования воды

3 – выход кокса с учетом зольности

Снижение выхода светлых продуктов в случае экспериментов с 2 мас. % Ni-катализатором, наиболее вероятно, связано с общим снижением выхода жидких продуктов и увеличением выхода кокса. При этом, выход светлых продуктов в случае эксперимента без воды выше, чем при паровом крекинге, даже несмотря на то, что выход жидких продуктов суммарно ниже. Это может быть связано с тем, что при проведении экспериментов без использования воды, общее давление в реакторе существенно ниже (6,9 и 15,5 МПа в случае эксперимента в отсутствие и присутствии воды соответственно), что приводит к интенсификации процессов крекинга, которые, как известно, подавляются высоким давлением в системе.

Таким образом, использование дисперсного катализатора на основе Ni приводит к некоторому насыщению водородом жидких продуктов парового крекинга ТН с повышением соотношения  $H : C$ . При этом, использование избыточного количества катализатора способствует увеличению выхода кокса и газообразных продуктов без значительного роста соотношения  $H : C$ , что свидетельствует о том, что используемая концентрация катализатора в исследуемых условиях должна быть оптимальной.

Проведение процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти приводит к значительному снижению вязкости (с 2825 до 6-7 мм<sup>2</sup>/с) получаемой полусинтетической нефти, а также плотности с 0,96 до 0,91 г/см<sup>3</sup>.

Исследование содержания серы в жидких продуктах и коксе после экспериментов показало, что во всех случаях в жидких продуктах происходит снижение содержания серы и ее концентрирование в коксовом остатке (табл. 6). Увеличение содержания катализатора приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах и повышению ее содержания в коксе с катализатором. При этом, увеличение содержания катализатора с 1 до 2 мас. % не приводит к уменьшению количества серы в жидких продуктах, видимо, из-за того, что в случае 2 мас. % Ni выход жидких продуктов суммарно ниже.

Данный факт может быть обусловлен повышенным сродством никеля к сере, а также стабильностью образующегося сульфида никеля (рис. 4) в реакционных условиях. Можно предположить, что вследствие стабилизации частиц катализатора, образующегося при разложении эмульсии, оболочкой из поверхностно активных веществ (нативных – асфальтены, смолы и добавляемых – SPAN80), при увеличении температуры до значений, при которых возможно взаимодействие связей C-S в нативных ПАВах с никельсодержащими наноразмерными частицами, происходит сульфидирование последних с образованием реакционноспособных частиц из молекул асфальтенов и смол. Подобного рода взаимодействия могут приводить к локальному увеличению концентрации предшественников коксообразования вокруг никельсодержащих частиц и, следовательно, к увеличению скорости коксообразования.

Таблица 6 – Содержание серы в жидких продуктах и в коксе, полученного в результате крекинга без воды и парового крекинга ТН в присутствии Ni-содержащего дисперсного катализатора в различных концентрациях при 425 °С (время процесса – 1 ч)

Содержание S, мас. %	ТН	ПК	Содержание Ni катализатора, мас. %				
			0,3	1,0	1,0 БВ*	2,0	2,0 БВ
Жидкие продукты	4,3	3,3	3,2	3,0	2,9	2,9	3,0
Кокс	0	6,3	7,4	9,7	9,0	10,8	10,1

\* БВ – без воды

Исследование состава газообразных продуктов (табл. 7), показало, что увеличение содержания катализатора приводит к увеличению содержания водорода в составе продуктов и появлению  $\text{CO}_2$ .

Концентрация  $\text{CO}_2$  в случае каталитического парового крекинга в газообразных продуктах возрастает с 5 до 11 об. %, в случае экспериментов без использования воды содержание  $\text{CO}_2$  держится на уровне 6 об. %, что указывает на то, что в данном случае  $\text{CO}_2$  является продуктом превращений недоразложившегося прекурсора (нитрат никеля), при его взаимодействии с компонентами ТН, а также продуктом разложения кислородсодержащего ПАВ. В случае парового крекинга, увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  с увеличением содержания катализатора, возможно, свидетельствует об интенсификации процессов взаимодействия воды с углеводородами, которые без катализатора, по-видимому, идут в незначительной степени.

Таблица 7 – Состав газообразных продуктов каталитического парового ТН при 425 °С (время процесса – 1 ч)

Газ, об. %	ПК	КПК в присутствии Ni-содержащего катализатора, мас. %				
		0,3	1,0	1,0 БВ*	2,0	2,0 БВ
$\text{H}_2$	3	7	11	12	12	12
$\text{CO}$	0,6	0,2	0,3	2	1,0	1,0
$\text{CO}_2$	0	5	7	6	11	6
$\text{C}_1\text{-C}_4$	53	30	49	52	55	52
$\text{C}_{5+}$ УВ, N- и S-сод. соед., вкл. $\text{H}_2\text{S}$	44	58	34	29	21	29

\* БВ – без воды

Твердые остатки (кокс), содержащие катализатор, были исследованы методами РФА и ПЭМ. Исследование коксового остатка, содержащего 2,0 мас. % Ni, полученного в результате каталитического парового крекинга (КПК) и каталитического крекинга (КК) ТН в отсутствии воды методом ПЭМ (рис. 4) показало, что никельсодержащие частицы имеют аналогичный фазовый состав, а также размер и форму кристаллитов, а именно представляют собой активный компонент, который находится в виде хорошо окристаллизованной фазы  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  в аморфной углеродной матрице, частицы сульфида никеля имеют форму многогранников с размерами не превышающими 100 нм. Следует отметить, что полученные данные хорошо согласуются с данными РФА как по размеру полученных кристаллитов, так и по фазовому составу. Таким образом, Ni-содержащий дисперсный катализатор подвергается полному сульфидированию S-содержащими

компонентами тяжелой нефти, данная тенденция сохраняется вплоть до 2 мас. % Ni. Вклад сульфидирования катализатора в процесс десульфуризации тяжелой нефти можно оценить как значительный, по стехиометрии на каждый 1 мас. % Ni при полном его сульфидировании приходится 0,5 мас. % серы из сырья. Однако, стоит отметить, что процессы термического и каталитического обессеривания неаддитивны, т.е. являются конкурирующими, поскольку при использовании 2 мас. % Ni в процессе КПК не происходит снижения содержания серы в жидких продуктах на 1 мас. % по сравнению с ПК без катализатора. В данных условиях никель после десульфуризации сырья с образованием  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  приводит к некоторому увеличению насыщения ПСН водородом, вероятнее всего, по механизму низкотемпературного парового риформинга.

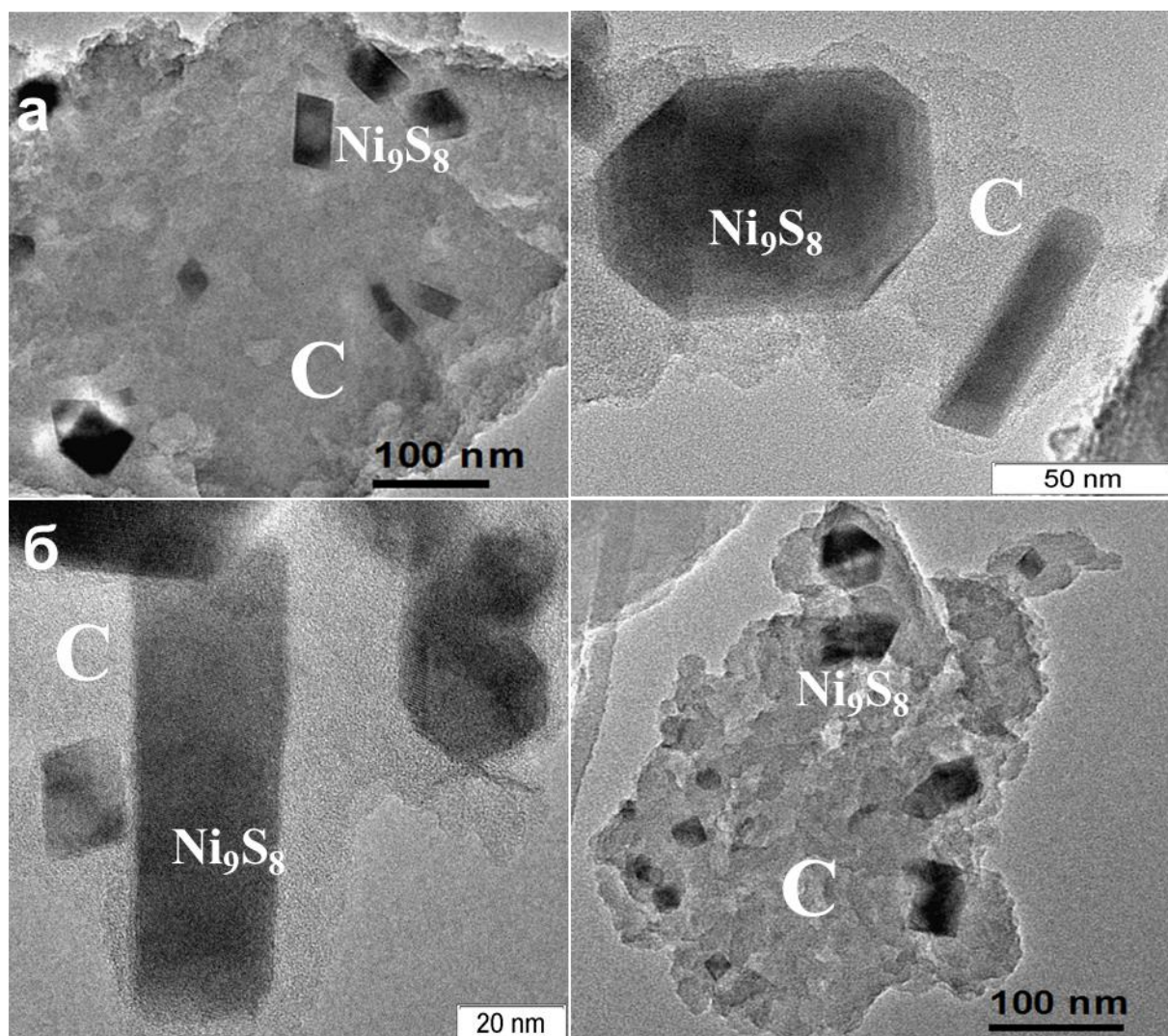


Рисунок 4 – Типичные ПЭМ-снимки образцов коксового остатка с дисперсным Ni-содержащим катализатором после эксперимента по каталитическому крекингу без воды, каталитическому паровому крекингу ТН с 2 мас. % Ni-катализатора (а – КПК при 425 °C; б – КК при 425 °C).

Исследование методом РФА (рис. 5) также показало, что коксовые остатки в обоих случаях содержат катализатор в форме  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ , фазе которого соответствует множество дифракционных пиков от  $15,59$  до  $55,54^\circ$  по  $2\theta$  [PDF #22–1193]. Широкое гало, расположенное при  $22,0 - 29,0^\circ$  по  $2\theta$  свидетельствует о присутствии углерода в коксовом остатке. Среднее значение ОКР для фазы  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  в коксовом остатке, полученном в результате эксперимента по КПК ТН, было рассчитано по наиболее интенсивному рефлексу – 222 (при  $31,3^\circ$ ) и составило  $245 \text{ \AA}$ . Для фазы  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  в коксовом остатке КК ТН среднее значение ОКР составило  $240 \text{ \AA}$ .

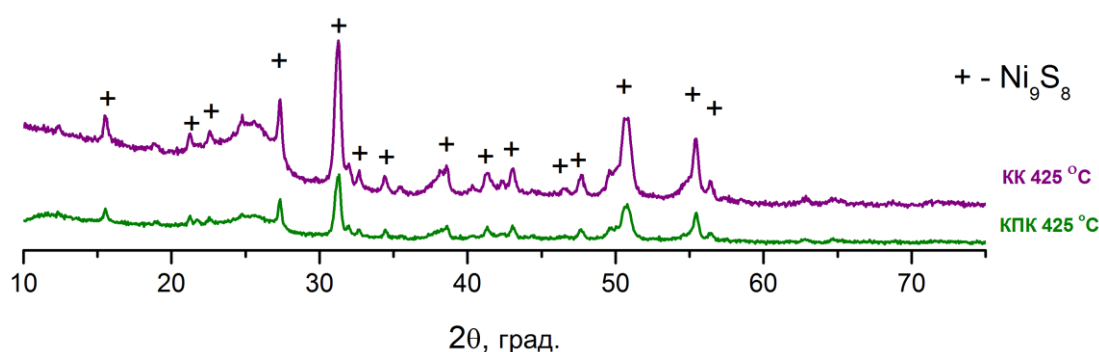


Рисунок 5 – Рентгенограммы образцов коксового остатка с дисперсным Ni-содержащим катализатором после экспериментов по каталитическому паровому крекингу (КПК) и каталитическому крекингу без воды (КК) при  $425^\circ\text{C}$ , 1 ч.

На основании полученных результатов можно заключить, что использование дисперсного катализатора на основе Ni приводит к некоторой интенсификации процессов с участием воды, например, по механизму низкотемпературного парового риформинга [83], в котором катализаторы на основе сульфидов никеля проявляют активность, о чем свидетельствует незначительное насыщение водородом жидких продуктов парового крекинга ТН с повышением соотношения  $\text{H} : \text{C}$  и увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  с ростом содержания катализатора. Однако, как было указано ранее, данные процессы идут в незначительной степени. С другой стороны, ввиду повышенного вклада реакций коксообразования на никельсодержащих дисперсных катализаторах, не представляется возможным достижение желаемого выхода кокса и характеристик полусинтетической нефти. В качестве каталитической системы для дальнейшего изучения и сравнения с дисперсным катализатором на основе никеля было решено использовать молибденсодержащие дисперсные катализаторы, поскольку потенциально молибден

может оказаться активным в окислительно-восстановительных взаимодействиях с сырьем и водой за счет наличия множества переходных степеней окисления, а также вследствие того, что катализаторы на его основе зарекомендовали себя как эффективные катализаторы гидрооблагораживания тяжелого нефтяного сырья [132].

### **Изучение влияния ПАВ на выход и свойства продуктов КПК тяжелой нефти**

Дополнительно было проведено исследование влияния других параметров каталитического парового крекинга в присутствии 0,3 % Ni, таких, как наличие/присутствие дополнительно добавленного ПАВ (SPAN80) при  $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , времени процесса 1 ч и соотношении воды к ТН 0,3 : 1 по массе.

Было обнаружено, что изменение данных параметров практически никак не влияет на состав и выход продуктов (табл. 8). По-видимому, нативные ПАВы ТН (асфальтово-смолистые вещества) в большей степени влияют на дисперсные свойства катализаторов, что согласуется с литературными данными [170].

Таблица 8 – Выход продуктов парового крекинга ТН в присутствии Ni-содержащих катализаторов в присутствии и отсутствии ПАВ. Условия процесса: температура –  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , продолжительность – 1 ч.

Показатель	Выход, мас. %,	
	0,3 % Ni	0,3 Ni без ПАВ
Светлые фракции ( $T_{\text{кип}} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	50	50
СН	63	63
ПСН	81	81
Кокс *	8	8
Газ	2	2
Баланс	91	91
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,68	1,67

\* – Выход кокса с учетом зольности

Таким образом, в дальнейших экспериментах было решено отказаться от использования внешнего источника поверхностно-активных веществ. Эксперименты с использованием молибденсодержащих дисперсных катализаторов выполнены без использования SPAN80.

### 3.3 Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе молибдена

В таблице 9 представлены результаты экспериментов по каталитическому паровому крекингу ТН при 425 °С и 1 – 2 мас. % Мо-содержащего катализатора, для сравнения также приведены результаты КПК в присутствии 0,3 – 2 мас. % Ni-содержащего дисперсного катализатора.

Таблица 9 – Выход продуктов парового крекинга ТН без катализатора, каталитического парового крекинга в присутствии Мо-содержащего дисперсного катализатора. Условия процесса: температура – 425 °С, продолжительность – 1ч.

Показатель		ПК	КПК				
			Ni, мас. %			Mo, мас. %	
			0,3	1	2	1	2
Выход, мас. %	ПСН	82	81	77	76	81	82
	Кокс*	7	8	11	13	8	8
	Газообр. продукты	2	2	3	4	3	3
	Мат. баланс	91	91	93	91	93	92
Содержание S, мас. %	Жидкие продукты	3,3	3,2	3,0	2,9	3,1	2,8
	Кокс**	6,3	7,4	9,7	10,8	7,8	6,4
Выход светлых фракций ( $T_{\text{кип.}} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), мас. %		50	50	50	46	51	51
Выход СН, мас. %		64	63	61	59	64	66
Плотность жидких продуктов, г/см <sup>3</sup>		0,91	0,94	0,92	0,91	0,91	0,92
Атомное соотношение Н : С		1,64	1,68	1,67	1,69	1,64	1,70

\*- выход кокса, рассчитанный с учетом зольности, мас. %;

\*\* - содержание серы в коксе с катализатором, мас. %

Выход жидких продуктов во всех случаях превышает 76 %, за исключением эксперимента с 2,0 мас. % Ni катализатором, в случае которого наблюдается значительный рост выхода кокса и газообразных продуктов. Максимальный выход светлых фракций (51 мас. %) наблюдается в случае 1 и 2 мас. % Мо-содержащего катализатора. При этом следует отметить, что при введении катализаторов в процесс, за исключением 1 мас. % Мо-содержащего катализатора, во всех случаях отмечается увеличение соотношения Н : С с 1,64 до 1,67 – 1,70. На основании полученных



результатов, можно заключить, что снижение концентрации Мо до 0,3 мас. % нецелесообразно, поскольку не приведет к значительному улучшению выхода и качества жидких продуктов.

Кроме того, отмечается устойчивое снижение содержания серы с ростом концентрации катализатора как в случае Ni, так и в случае Мо. Однако, их способность к обессериванию различна: если в случае Ni, с ростом концентрации катализатора содержание серы в коксе увеличивается, то в случае Мо наблюдается противоположная тенденция: с ростом содержания катализатора содержание серы снижается как в жидких продуктах, так и в коксе, содержащем катализатор. Данные явления позволяют сделать вывод о том, что в случае никеля удаление серы из жидких продуктов в значительной степени происходит за счет ее связывания катализатором с превращением соединений Ni в  $Ni_9S_8$  (по данным РФА и ПЭМ – рис. 4 и 5a). В случае Мо интенсифицируются процессы обессеривания с переходом серы в газообразные продукты. Данные РФА и ПЭМ Мо-содержащих катализаторов (рис. 7 и 8a) показали, что активный компонент молибденовых катализаторов не так интенсивно взаимодействует с серой, фазу  $MoS_2$  можно было наблюдать на снимках ПЭМ, однако ее концентрация была меньше пределов обнаружения методом РФА.

Исследование газообразных продуктов каталитического парового крекинга ТН (табл. 10) показало, что использование, как и в случае Ni, Мо-содержащего катализатора приводит к появлению  $CO_2$  в продуктах и повышению содержания водорода в 2-3 раза. Содержание СО при этом практически во всех случаях снизилось в несколько раз (за исключением эксперимента с 2 мас. % Ni-содержащего катализатора), что может указывать на интенсификацию процесса окисления СО водой под действием катализаторов (реакция конверсии водяным паром).

Таким образом, исследование влияния Ni- и Мо-содержащих дисперсных катализаторов с концентрациями 0,3, 1, 2 и 1, 2 мас. % соответственно на свойства продуктов каталитического парового крекинга показало, что использование данных каталитических систем позволяет повысить соотношение Н : С в жидких продуктах с 1,64 до 1,67 – 1,70. При этом происходит снижение содержания серы в жидких продуктах с 3,3 до 3,2 – 2,8 %. Было отмечено, что в случае никеля удаление серы из жидких продуктов протекает в значительной степени за счет поглощения серы никелем, с ростом концентрации катализатора концентрация серы в жидких продуктах уменьшалась, а в

коксе увеличивалась. В случае молибдена наблюдалась обратная зависимость: с ростом концентрации Мо содержание серы в коксе и в жидкой фазе снижается, что указывает на обессеривание путем превращений серосодержащих соединений в сероводород. Следует также отметить, что эксперимент с 2 мас. % Мо-содержащего катализатора в отсутствии воды привел к резкому скачку содержания серы в коксе (с 6,4 до 12 мас. %), что указывает на интенсивное участие воды в процессе удаления серы из ТН (табл. 11). По совокупности показателей продуктов каталитического парового крекинга можно сделать вывод о том, наиболее эффективными оказались эксперименты с применением 0,3 мас. % Ni и 2 мас. % Мо: в данных экспериментах оказались максимальными, либо близкими к таковым, выход жидких продуктов (более 80 мас. %), светлых фракций (50 и 51 мас. %), фракций «синтетической нефти» (63 и 66 мас. %); а выход газообразных продуктов и кокса – минимальным, по сравнению с экспериментами с использованием других концентраций катализаторов (10 и 11 % суммарно, соответственно).

Таблица 10 – Состав газообразных продуктов каталитического парового крекинга ТН в присутствии Ni и Мо-содержащих дисперсных катализаторов

Продукт	Содержание продуктов, %					
	ПК	КПК				
		Ni			Mo	
		0,3	1	2	1	2
H <sub>2</sub>	3,0	7	12	12	9	9
CO	0,6	0,2	2	1,0	0,2	0,2
CO <sub>2</sub>	0	5	6	13	6	7
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> УВ	52,7	30	52	52	51	51
C <sub>5</sub> + УВ, N- и S-сод. соедин., вкл. H <sub>2</sub> S	43,7	58	29	29	34	33

Применение 1 и 2 мас. % Мо-содержащего дисперсного катализатора, в отличие от никеля, не привело к увеличению выхода кокса, при этом увеличилось соотношение Н : С и глубина обессеривания жидких продуктов, за счет каталитического превращения серы в составе серосодержащих соединений в газообразные продукты, а не аккумулялирование ее в коксе. На основании полученных на данном этапе результатов, можно заключить, что в процессе каталитического парового крекинга в непроточном режиме (425 °С, Р = 14 – 16 МПа, соотношение воды к сырью 0,3 : 1, время процесса 1 ч) Мо-содержащий катализатор (2 мас. %) показал наилучшие результаты. Именно данное содержание молибдена было использовано для дальнейшего исследования влияния условий проведения процесса каталитического парового крекинга в статическом режиме.

### **3.4 Исследование влияния температуры и времени процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе молибдена**

Для выбранной ранее концентрации молибдена были проведены эксперименты не только по каталитическому паровому крекингу ТН при разной температуре и времени процесса, но также эксперименты по каталитическому крекингу без воды (КК) и по каталитическому акватермолизу (КАТ) ТН в избытке субкритической воды при 350 °С 4 ч (соотношение воды к ТН = 3 : 1 по массе). Для исследования влияния различных параметров – температуры, времени проведения процесса и соотношения воды к сырью на показатели процесса облагораживания тяжелой нефти в присутствии воды.

В таблице 11 представлен выход продуктов КПК и КК ТН в присутствии Мо-содержащих катализаторов при 350, 425 и 450 °С и времени процесса 0,25 – 4 ч. Как видно из данных таблицы, выход жидких продуктов, в случае ТК тяжелой нефти, ПК, КПК и КК ТН в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора при 425 °С и длительности эксперимента 1 ч приводит к одинаковому выходу жидких продуктов (82 – 83 мас. %). В случае процессов с водой (ПК и КПК), выход светлых продуктов оказался выше, чем в случае экспериментов без использования воды (ТК и КК) – 50 – 51 мас. % и 47 – 48 мас. % соответственно. Кроме того, следует отметить повышенный выход фракций с температурой кипения выше 500 °С при КК ТН, что свидетельствует об увеличении конверсии тяжелых фракций при участии воды в процессе облагораживания.

КПК ТН приводит к максимальному увеличению соотношения Н : С в жидких продуктах – до 1,70, в то время как КК в отсутствие воды способствует снижению данного соотношения до минимального (1,62). Уменьшение времени КПК при 425 °С с 1 часа до 30 мин приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 82 до 93 мас. %, выход коксового остатка падает до 3 мас. %, а соотношение Н : С уменьшается до 1,62. Снижение выхода кокса, вероятнее всего, связано с уменьшением вклада ТК с образованием продуктов уплотнения за счет меньшего времени термического воздействия. При увеличении температуры КПК до 450 °С (0,25 и 1 час) выход жидких продуктов уменьшается, а выход кокса увеличивается, что связано с интенсификацией процесса коксообразования. Также наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов (с 2 до 4 и 6 мас. % соответственно).

Таблица 11 – Выход продуктов термического крекинга ТН, парового крекинга без катализатора, каталитического парового крекинга и каталитического акватермолиза в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора. Условия процесса: температура – 350, 425 и 450 °С, продолжительность – 0,25, 0,5, 1 и 4 ч.

Показатель	ТН <sup>1</sup> , мас. %	Выход, мас. %							
		ТК <sup>2</sup> 425	ПК <sup>3</sup> 425	КК <sup>4</sup> 425	КПК <sup>5</sup>				КАТ <sup>6</sup>
		1 ч	1 ч	1 ч	425 1 ч	425 0,5 ч	450 0,25 ч	450 1 ч	350 4 ч
Светлые фракции ( $T_{кип} < 350$ °С)	21	47	50	48	51	50	55	46	27
СН <sup>7</sup>	52	65	64	61	66	69	63	52	70
ПСН <sup>8</sup>	100	83	82	82	82	93	74	58	99
Кокс <sup>9</sup>	–	8	7	8	8	3	13	20	следы
Газ	–	2	2	3	3	2	4	6	следы
Баланс	100	93	91	93	93	98	91	85	99
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,74	1,61	1,64	1,62	1,70	1,62	1,68	1,66	1,72
Кинематическая вязкость ПСН при 25 °С, мм <sup>2</sup> /с	2825	5,1	6,3	4,3	5,2	16,3	3,2	2,3	212

- 1 – исходная тяжелая нефть
- 2 – термический крекинг
- 3 – паровой крекинг
- 4 – каталитический крекинг без воды
- 5 – каталитический паровой крекинг
- 6 – каталитический акватермолиз
- 7 – синтетическая нефть
- 8 – полусинтетическая нефть
- 9 – выход кокса с учетом зольности

Каталитический акватермолиз ТН в избытке субкритической воды (массовое соотношение  $H_2O : ТН = 3 : 1$ ) при 350 °С в течение 4 часов приводит к небольшому смещению фракционного состава в сторону более легких фракций, несмотря на продолжительное время процесса и большее соотношения воды к сырью. Соотношение Н : С в жидких продуктах снизилось незначительно, благодаря следовому выходу газообразных продуктов, вязкость жидких продуктов снизилась примерно в 13 раз относительно исходного сырья. По сравнению с жидкими продуктами, полученными при 425 °С, их плотность снизилась незначительно.

Вязкость жидких продуктов КПК (425 °С, 1 ч) оказалась приблизительно в 500 раз ниже вязкости исходной ТН: 5,2 мм<sup>2</sup>/с и 2825 мм<sup>2</sup>/с при 25 °С, соответственно. При повышении температуры процесса (450 °С) вязкость снижается до 2-3 мм<sup>2</sup>/с. При уменьшении времени КПК с 1 ч до 0,5 ч при 425 °С вязкость образца возрастает до 16,3

мм<sup>2</sup>/с. Плотность жидких продуктов, полученных при 425 и 450 °С, снизилась с 0,96 до 0,91 – 0,92 г/см<sup>3</sup>.

Содержание серы в жидких продуктах во всех случаях снизилось, глубина обессеривания зависела, в первую очередь, от температуры процесса. Сера, при этом, частично концентрировалась в коксовом остатке (табл. 12).

Таблица 12 – Содержание серы в жидких продуктах и коксе при паровом крекинге ТН без катализатора, каталитического парового крекинга и каталитического акватермолиза (содержание катализатора – 2 мас. % Мо). Условия процесса: температура – 350, 425 и 450 °С, продолжительность – 0,25, 0,5, 1 и 4 ч.

Объект анализа	ТН, мас. %	Содержание серы, мас. %							
		ТК	ПК	КК	КПК				КАТ
		425 1 ч	425 1 ч	425 1 ч	425 1 ч	425 0,5 ч	450 0,25 ч	450 1 ч	350 4 ч
Жидкие продукты	4,3	3,5	3,3	2,8	2,8	3,2	2,6	2,6	4,1
Кокс	0	6,4	6,3	12	6,6	6,6	6,2	6,1	6,0

Каталитический паровой крекинг ТН в присутствии Мо-содержащего катализатора во всех исследованных условиях приводит к более значимому снижению содержания серы в жидких продуктах, по сравнению с некаталитическими процессами термического и парового крекинга. Следует также отметить, что каталитический крекинг в отсутствие воды приводит к резкому скачку содержания серы в коксе (с 6,6 до 12 мас. %), в то время как содержание серы в жидких продуктах остается неизменным и составляет 2,8 мас. %. Данный результат указывает на то, что вода участвует в реакции гидролиза сульфида молибдена либо его промежуточных соединений, образующихся в процессе обессеривания серосодержащих углеводородов, с последующим переходом серы в газообразные продукты. На основании полученных данных можно предположить схему протекания процесса десульфидирования в присутствии водяного пара (рис. 6). В таблице 13 приведены реакции с участием соединений серы, протекающие в исследуемых процессах превращения ТН. Сопоставляя содержание серы в жидких продуктах и коксе в процессах ТК, ПК, КК и КПК (табл. 12) и протекающие в них реакции (табл. 13) можно выделить вклад каждой реакции в процесс обессеривания сырья. При сравнении ТК и ПК можно отметить, что увеличение степени обессеривания (с 3,5 до 3,3 мас. % S) происходит за счет протекания реакции гидролиза C-S связей углеводородов. В ходе

каталитического парового крекинга более глубокое десульфидирование по сравнению с ПК (снижение содержания серы в жидких продуктах с 3,3 до 2,8 мас. %) происходит за счет каталитического гидролиза и образования  $\text{MoS}_2$ .

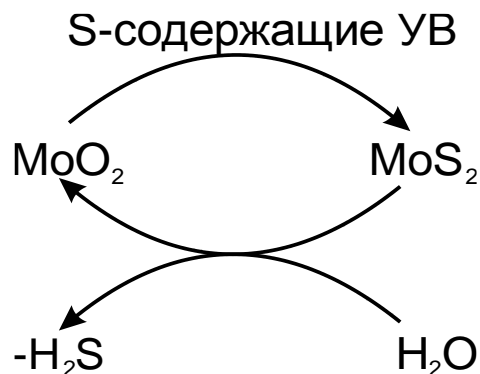


Рисунок 6 – Предполагаемая схема каталитического гидролиза серосодержащих углеводородов в процессе каталитического парового крекинга в присутствии молибденсодержащего катализатора.

Таблица 13 – Реакции с участием соединений серы в процессах термического превращения ТН в течение 1 часа при температуре 425 °С

Реакция		ТК	ПК	КК	КПК	Результат
Термическое обессеривание		+	+	+	+	Увеличение содержания S в газе
Образование $\text{MoS}_2$		-	-	+	+	Увеличение содержания S в коксе
Каталитический гидролиз		-	-	-	+	Увеличение содержания S в газе
Гидролиз		-	+	-	+	Увеличение содержания S в газе
Содержание серы, мас. %	в жидкой фазе	3,5	3,3	2,8	2,8	
	в коксе	6,4	6,3	12	6,6	

Известно, что общее давление газов препятствует образованию газообразных продуктов при термообработке углеводородов. Более высокое по отношению к каталитическому крекингу без воды (5,6 МПа) давление при каталитическом паровом крекинге (14,5 МПа) может препятствовать образованию серосодержащих газообразных продуктов. С одной стороны, добавление воды приводит к подавлению термического обессеривания за счет увеличения давления, однако, с другой стороны позволяет проводить реактивацию катализатора (рис. 6). Таким образом, в результате протекания

противоположных процессов наблюдаются одинаковые содержания серы в жидких продуктах КК и КПК.

Анализ состава газообразных продуктов (табл. 14) показал, что в присутствии Мо-содержащего катализатора в их составе происходит увеличение концентрации водорода и так же, как и в случае с Ni, наблюдается выделение  $\text{CO}_2$  в ходе процесса.

Таблица 14 – Состав газообразных продуктов парового крекинга ТН без катализатора, каталитического парового крекинга и каталитического акватермолиза (содержание катализатора – 2 мас. % Мо). Условия процесса: температура 425 – 450 °С, продолжительность – 0,25, 0,5 и 1 ч

Компонент газовой фазы	Содержание, об. %							
	ТК	ПК	КК	КПК				КАТ
	425 1 ч	425 1 ч	425 1 ч	425 1 ч	425 0,5 ч	450 0,25 ч	450 1 ч	350 4 ч
$\text{H}_2$	5	3	9	9	12	12	7	17
CO	0	0,6	1	0,2	0,3	0,5	0,2	0
$\text{CO}_2$	0	0	3	7	9	7	4	2
$\text{C}_1\text{-C}_4$	58	53	61	51	47	55	63	21
$\text{C}_{5+}$ УВ, N- и S-сод. соедин., вкл. $\text{H}_2\text{S}$	37	44	33	26	32	26	26	60

Концентрация CO при этом практически во всех случаях остается низкой, что указывает на интенсификацию процесса окисления CO водой под действием катализаторов (конверсия водяным паром). На основании полученных результатов можно заключить, что в присутствии Мо-содержащих катализаторов в процессе КПК содержание серы в коксе и в жидкой фазе снижается за счет обессеривания в результате выделения газообразных серосодержащих продуктов.

Исследование твердых продуктов процесса методом РФА (рис. 7), показало, что в случае каталитического парового крекинга Мо в коксовом остатке находится в основном в виде  $\text{MoO}_2$  с небольшими примесями  $\text{MoS}_2$ . В случае каталитического акватермолиза небольшие пики, принадлежащие  $\text{MoS}_2$ , отсутствуют. Спектр образца, полученного в результате каталитического крекинга без воды представлен только малоинтенсивными пиками  $\text{MoS}_2$ .

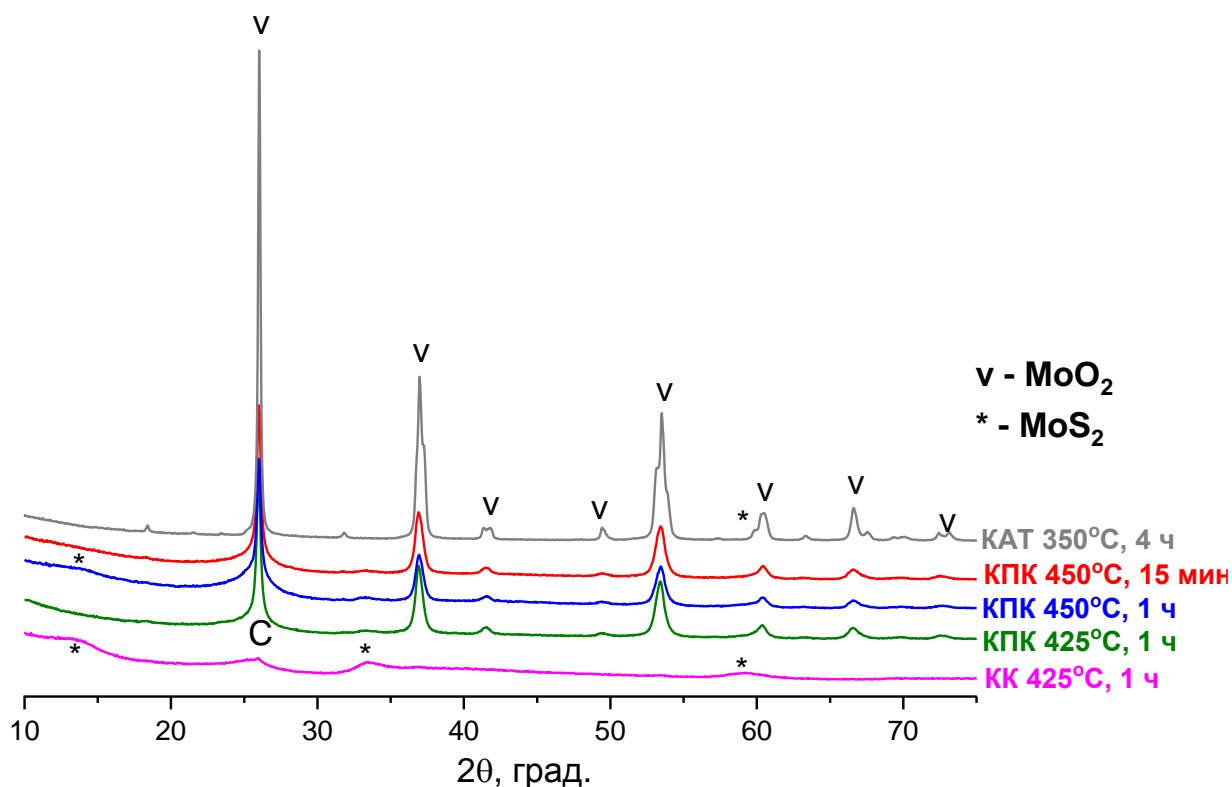


Рисунок 7 – Рентгенограммы образцов коксового остатка с дисперсным Мо-содержащим катализатором после экспериментов по каталитическому акватермолизу ТН при 350 °С (4 ч) в избытке субкритической воды, каталитическому паровому крекингу при 425 (1 ч) и 450 °С (0,25 и 1 ч), а также каталитическому крекингу (без воды) при 425 °С (1 ч).

На рисунке 8 приведены типичные ПЭМ-снимки коксовых остатков КПК (рис. 8а), КК (рис. 8б) ТН в присутствии 2,0 мас. % Мо-содержащего катализатора при 425 °С, 1 ч. После КПК ТН в присутствии Мо-катализатора (рис. 8а) по данным ПЭМВР молибден находится в виде двух хорошо окристаллизованных фаз в матрице аморфного углерода: частиц и агломератов  $\text{MoO}_2$  (20–100 нм) и 1 – 2-слойных линейных частиц  $\text{MoS}_2$ , протяженность которых составляет 10 – 15 нм. Следует отметить, что  $\text{MoS}_2$  находится как в непосредственном контакте с частицами оксида молибдена, так и на некотором расстоянии от них. С помощью ПЭМВР значимых различий для коксовых остатков, образовавшихся в КПК при 425 °С (1 ч) и 450 °С (0,25 ч) обнаружено не было, поэтому представлены микроскопические изображения только для случая КПК при 425 °С (1 ч).

В случае КПК при 450 °С (1 ч) помимо частиц и агломератов  $\text{MoO}_2$  отмечено небольшое количество фазы сульфида молибдена, состоящей из 1 – 4-слойных линейных частиц  $\text{MoS}_2$ , протяженность которых составляет 10 – 15 нм.



Как видно из сравнения рисунков 8а и 8б, при каталитическом крекинге в отсутствие воды увеличивается доля фазы MoS<sub>2</sub>, что подтверждает данные CHNS-анализа. При этом наблюдаются 1 – 3-слойные частицы и их протяжённость составляет 7 – 10 нм.

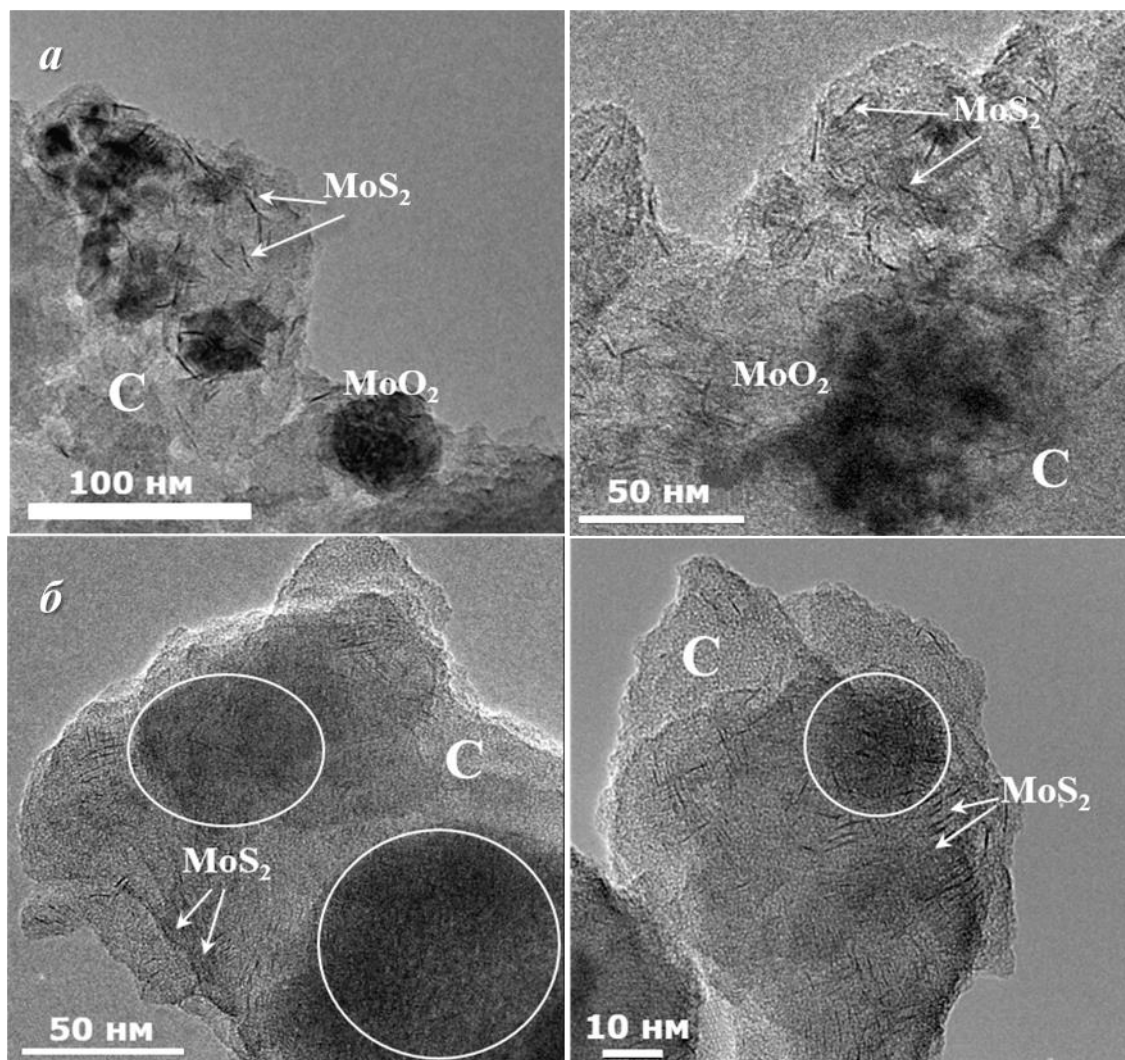


Рисунок 8 – Типичные ПЭМ-снимки образцов коксового остатка с дисперсным Мо-содержащим катализатором после эксперимента по каталитическому крекингу без воды, каталитическому паровому крекингу ТН (а – КПК при 425 °С; б – КК при 425 °С)

Таким образом, можно заключить, что характер превращений, протекающих в процессе каталитического парового крекинга тяжелой нефти аналогичен либо полностью совпадает с протекающими при термическом крекинге. Другими словами, в исследуемых условиях проведения процесса каталитического парового крекинга количественные показатели свойств продуктов облагораживания незначительно отличаются от термического и парового крекинга в отсутствие катализатора. Это позволяет сделать вывод о том, что молибденсодержащий дисперсный катализатор не обладает ярко

выраженными крекирующими свойствами, однако, в тоже время качественные показатели (содержание серы, соотношение  $H : C$ ) продуктов, полученные в его присутствии значительно превышают свои некаталитические аналоги. Было установлено, что в различных реакционных условиях Мо-содержащий дисперсный катализатор представлен в виде частиц и агломератов  $MoO_2$  и слоистых линейных частиц  $MoS_2$  с различным их количественным соотношением, что может быть связано с участием данного катализатора в различных процессах обессеривания с и без участия воды (табл. 13).

В целом, на основании результатов данной серии экспериментов, каталитический паровой крекинг высокосернистой тяжелой нефти в статическом режиме следует проводить при температуре 425 °С в течение 1 часа. Следующим этапом работ является исследование особенностей протекания процессов каталитического парового крекинга и гидрокрекинга в присутствии дисперсных катализаторов на основе молибдена.

### **3.5 Сравнительные исследования процесса гидрокрекинга и парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсного молибденсодержащего катализатора в статическом режиме**

Эксперименты по гидрокрекингу (ГК) ТН для сравнения с каталитическим паровым крекингом (КПК) ТН проводили при 425 и 450 °С (1 ч) в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора. Начальное давление водорода при 20 °С составляло 6,0 МПа. В таблице 15 представлены выход и свойства продуктов ГК в сравнении с продуктами КПК, проведенного в тех же условиях. Для оценки эффективности процессов каталитического парового крекинга использовали следующие параметры: выход светлых фракций ( $T_{кип.} < 350$  °С), синтетической нефти (фракции с  $T_{кип.} < 500$  °С) и полусинтетической нефти (выход жидких продуктов в целом), а также выход нефтяного кокса и газообразных продуктов и атомное соотношение  $H : C$ , вязкость и плотность.

Из таблицы 15 видно, что проведение ГК ТН, по сравнению с КПК, приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 93 мас. %, выход светлых фракций, при этом, остается таким же (51 мас. %). Соотношение  $H : C$ , в случае ГК возрастает до 1,79. При увеличении температуры процесса до 450 °С выход жидких продуктов понизился в основном за счет снижения балансового выхода и увеличения выхода газообразных продуктов. При этом выход светлых углеводородов увеличился до 64 мас. %, а соотношение  $H : C$  составило 1,82.

Таблица 15 – Выход и свойства продуктов каталитического парового крекинга и гидрокрекинга ТН в присутствии катализатора, содержащего 2 мас. % Мо (температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 1 ч

Параметры	ТН	Выход, мас. %			
		КПК		ГК	
		425 °С	450 °С	425 °С	450 °С
Светлые фракции ( $T_{\text{кип}} < 350$ °С)	21	51	46	51	64
СН	52	66	52	75	76
ПСН	100	82	58	93	86
Кокс*	–	8	20	2	2
Газ	–	3	6	2	4
Баланс	100	93	85	97	91
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,74	1,70	1,66	1,79	1,82
Кинематическая вязкость полусинтетической нефти при 25 °С, мм <sup>2</sup> /с	2825	5,2	2,3	13,8	2,7

\* – Выход кокса с учетом зольности

Такое изменение соотношения продуктов и их свойств обусловлено интенсификацией процессов гидрокрекинга и гидрирования. Можно также видеть, что применение водорода эффективно подавляет процесс коксообразования, по сравнению с КПК, даже при 450 °С. Таким образом, при данных условиях проведения процесса облагораживания нефти, вода, в отличие от водорода, не обладает столь высокой реакционной способностью и донирует атомарный водород, активный в реакциях ингибирования углеводородных радикалов, в невысокой степени. Повышение эффективности использования воды, по-видимому, следует ожидать при увеличении отношения воды к сырью, либо при оптимизации параметров проведения процесса и состава катализатора.

Анализ жидких продуктов КПК (425 °С, 1 ч) показал снижение вязкости от исходной ТН приблизительно в 500 раз: 5,2 мм<sup>2</sup>/с и 2825 мм<sup>2</sup>/с при 25 °С, соответственно. Также наблюдалось снижение плотности с 0,96 (ТН) до 0,92 (продукты реакции) г/см<sup>3</sup>. В случае гидрокрекинга ТН при 425 °С вязкость жидких продуктов падает до 13,8 мм<sup>2</sup>/с при 25 °С, а плотность составляет 0,89 г/см<sup>3</sup>. При увеличении температуры гидрокрекинга ТН до 450 °С вязкость продуктов снижается до 2,7 мм<sup>2</sup>/с, при плотности полусинтетической нефти – 0,86 г/см<sup>3</sup>. Наблюдаемое снижение вязкости и плотности получаемой

полусинтетической нефти объясняется изменением ее состава в результате соответствующих процессов. Высокое значение вязкости (13,8 мм<sup>2</sup>/с) получаемого продукта в процессе гидрокрекинга при 425 °С по сравнению с паровым крекингом при той же температуре (5,2 мм<sup>2</sup>/с) можно объяснить различной природой химических превращений. В ходе гидрокрекинга полученные интермедиаты крупных молекул насыщаются водородом с получением высококипящих фракций, которые увеличивают вязкость получаемого продукта, а в случае парового крекинга их некоторая доля переходит в коксовые отложения, не утяжеляя фракционный состав и, следовательно, не увеличивая вязкость жидкого продукта. С ростом температуры гидрокрекинга до 450 °С наблюдается увеличение выхода светлых углеводородов, что приводит к уменьшению вязкости и плотности, полученных жидких продуктов.

Методом CHNS-анализа было установлено, что во всех процессах происходит снижение содержания серы в жидких продуктах и ее частичное концентрирование в продуктах уплотнения (табл. 16).

Таблица 16 – Содержание серы в жидких продуктах и коксе при каталитическом паровом крекинге и гидрокрекинге в присутствии катализатора, содержащего 2 мас. % Мо (температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 1 ч)

Объект анализа	ТН, мас. %	Содержание серы, мас. %			
		КПК		ГК	
		425 °С	450 °С	425 °С	450 °С
Жидкие продукты	4,3	2,8	2,6	2,3	1,7
Кокс	0	6,6	6,1	28	31

Результаты, представленные в таблице 16 показывают, что при проведении ГК в присутствии Мо-содержащего катализатора наблюдается более интенсивное снижение содержания серы в жидких продуктах по сравнению с процессом КПК с 4,3 до 1,7 мас. %. При 450 °С происходит интенсификация процесса десульфидирования: количество серы в полусинтетической нефти снижается с 4,3 % (ТН) до 1,7 мас. %. Схожие результаты были получены в [126], где после проведения гидрокрекинга в проточном режиме содержание серы падает с 4,1 % (исходный мазут) до 1,6 мас. % при содержании катализатора 0,05 мас. %. В данной работе использовалось большее содержание катализатора (2 мас. %) в статическом режиме с получением схожей степени обессеривания, что, возможно, связано с тем, что приготовление катализатора и процесс

гидрокрекинга осуществляют в различных условиях, включая тип перерабатываемого сырья.

Анализ состава газообразных продуктов ГК в сравнении с КПК (табл. 17) показал, что в случае гидрокрекинга, кроме отсутствия оксидов углерода в газовой фазе и высокой концентрации водорода, снижается выход  $C_1$ - $C_4$  углеводородов, по сравнению с КПК. На основании полученных данных можно сделать вывод, что каталитический паровой крекинг по эффективности занимает промежуточное положение между термическим крекингом и гидрокрекингом.

Таблица 17 – Состав газообразных продуктов, каталитического парового крекинга и гидрокрекинга ТН в присутствии катализатора, содержащего 2 мас. % Мо (температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 1 ч)

Компонент газовой фазы продуктов реакции	Содержание, мас. %			
	КПК		ГК	
	425 °С	450 °С	425 °С	450 °С
$H_2$	9	7	58	44
CO	0,2	0,2	0	0
CO <sub>2</sub>	7	4	0	0
$C_1$ - $C_4$	51	63	9	25
$C_{5+}$ УВ, N- и S-сод. соедин., вкл. $H_2S$	33	26	33	31

На рисунке 9 приведены ПЭМ-снимки образцов коксового остатка с дисперсным Мо-содержащим катализатором после гидрокрекинга ТН.

Мо-содержащая фаза коксовых отложений после гидрокрекинга (рис. 9а, 9б) практически полностью состоит из частиц  $MoS_2$ , что типично для процессов гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья (ТНС) в присутствии Мо-содержащих катализаторов. Необходимо отметить, что для ГК при температуре 425 °С наблюдаются частицы сульфида молибдена с толщиной слоев 4 – 6 и протяженностью 10 – 20 нм. Для образца коксового остатка ГК при температуре 450 °С отмечено наличие большего количества сульфида молибдена, покрывающего полностью поверхность, при этом толщина слоев составляла 2 – 3, а протяжённость 5 – 15 нм. Также наблюдаются области с повышенной контрастностью (отмечены белыми кругами), которые, по-видимому, соответствуют неокристаллизованным частицам  $MoO_x$ , стоит отметить, что методом ПЭМ в данном случае нельзя однозначно определить степень окисления молибдена в оксидном состоянии. Вероятнее всего, их присутствие обусловлено отсутствием стадии

предварительного сульфидирования катализатора, необходимой для количественного выхода сульфида молибдена активного в гидропроцессах [24].

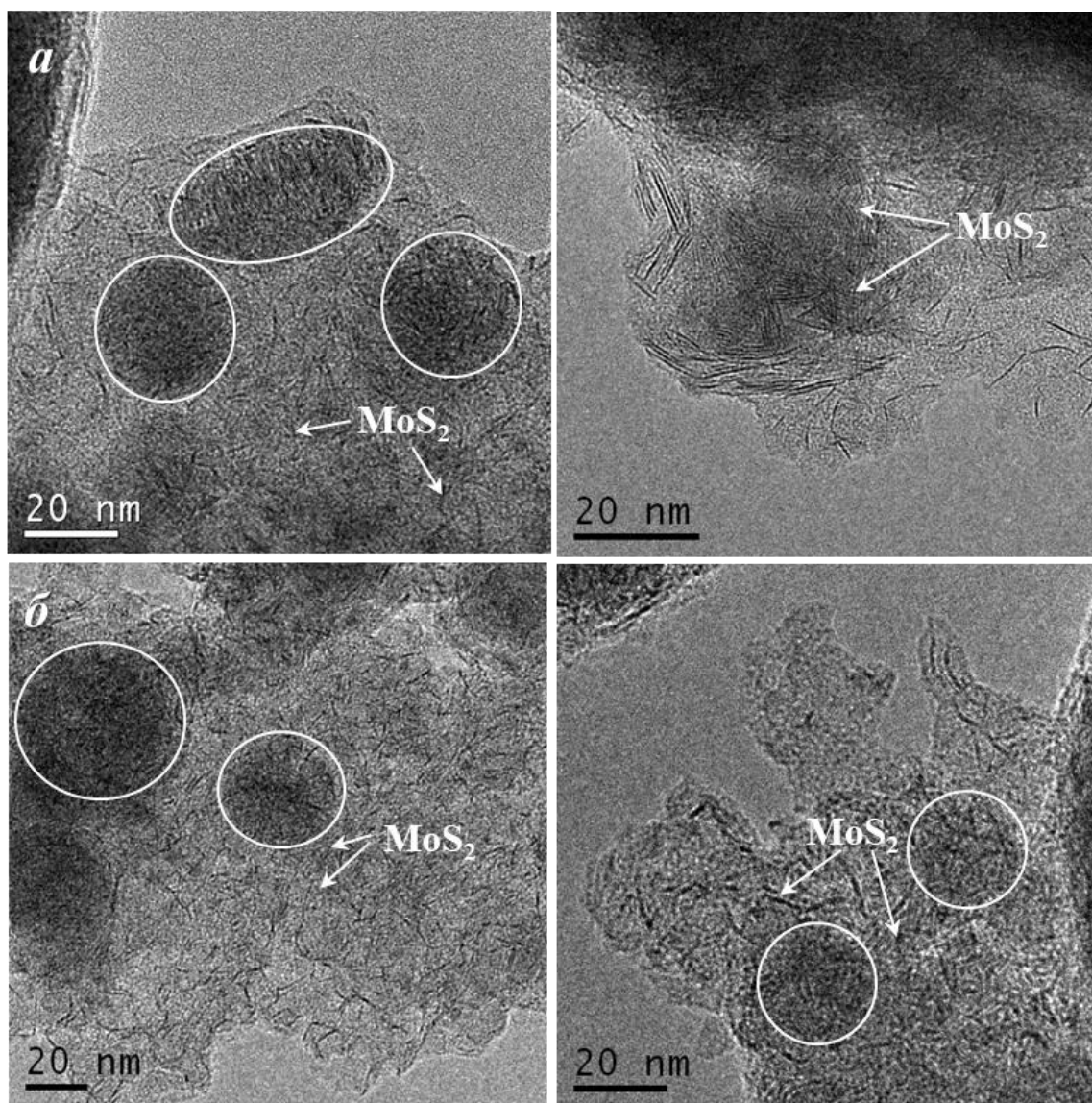


Рисунок 9 – Типичные ПЭМ-снимки образцов коксового остатка с дисперсным Мо-содержащим катализатором после гидрокрекинга ТН (а – ГК при 425 °С; б – ГК при 450 °С)

На рисунке 10 приведены рентгенограммы продуктов уплотнения, полученных в ходе КПК и ГК в присутствии 2,0 мас. % Мо-катализатора.

На дифракционных картинах образцов коксовых остатков КПК (425 °С), КПК (450 °С) наблюдается несколько рефлексов, расположенных при 26,0, 33,0, 36,5, 41,6, 49,5, 53,5, 60,5, 66,9, 72,9° по 2 $\theta$ , соответствующих межплоскостным расстояниям 3,42, 2,67, 2,43, 2,17 1,84, 1,71, 1,53, 1,4, 1,3 Å. Согласно [PDF # 32–671] данные пики принадлежат фазе MoO<sub>2</sub>. По рефлексу -111 были оценены средние размеры ОКР фазы MoO<sub>2</sub> для исследуемых образцов, они составили 340-360 Å. Кроме того, на

рентгенограммах наблюдались небольшие уширенные пики при 33,5, 58,5° по  $2\theta$ , не принадлежащие фазе оксида молибдена, данные рефлексы соответствуют фазе  $\text{MoS}_2$ . По данным ПЭМВР, условия КПК не приводят к формированию хорошо окристаллизованных фаз сульфида молибдена. Это связано с тем, что вода, участвуя в процессе, представленном на рисунке 6, препятствует образованию хорошо окристаллизованных фаз  $\text{MoS}_2$ .

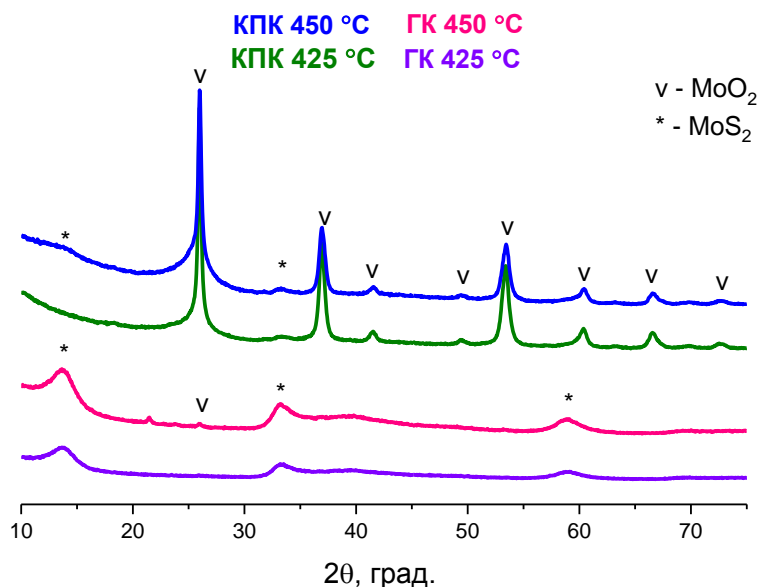


Рисунок 10 – Рентгенограммы образцов твердых остатков (кокс) с дисперсным Мо-содержащим катализатором после экспериментов каталитическому паровому крекингу и гидрокрекингу при 425 и 450 °C в течение 1 часа.

На дифракционной картине образца твердого остатка (кокс) ГК при температуре 425 °C наряду с присутствием широких пиков, соответствующих фазе  $\text{MoS}_2$ , также наблюдается несколько небольших рефлексов принадлежащих частицам  $\text{MoO}_2$ . Рентгенограмма образца коксового остатка ГК при температуре 450 °C несколько отличается от предыдущего образца, полученного при 425 °C: отсутствуют узкие рефлексы  $\text{MoO}_2$ , и наблюдается только широкие гало, соответствующее  $\text{MoS}_2$ . По рефлексу 002 были оценены средние размеры ОКР фазы  $\text{MoS}_2$ , которые составили 30-35 Å. Таким образом, данные РФА подтверждают образование значительного количества сульфида молибдена, образующегося в ходе гидрокрекинга ТНС, что соотносится с соответствующими литературными данными [126,171].

Результаты РФА коксовых отложений, полученных в ходе проведения экспериментов, показали, что наблюдаемая фаза сульфида молибдена имеет вероятнее

всего гексагональную кристаллическую решетку. Данную модификацию  $\text{MoS}_2$  можно представить, как слоистую структуру, с чередованием слоев S-Mo-S. Рефлекс 002 характеризует высоту (количество) слоев. Из рентгенограмм видно, что для образующегося сульфида молибдена, полученного в условиях КПК и ГК, наблюдается разная форма и интенсивность рефлекса 002. Для КПК он практически не выражен. Интенсивность данного рефлекса растет в случае ГК. Вероятно, это может быть связано с различным количеством и дисперсностью фазы сульфида молибдена, и фаза  $\text{MoS}_2$  может иметь различное строение, а именно отличаться количеством слоев в упаковке в направлении  $[001]$ . Данный вывод подтверждается результатами ПЭМВР, которые также иллюстрируют формирование фазы  $\text{MoS}_2$ , представляющей собой линейные (игольчатые) частицы, состоящие из различного количества слоев, в зависимости от условий превращения тяжелой нефти.

Для более детального изучения влияния условий проведения процесса на формирование фазы активного компонента дисперсных молибденсодержащих катализаторов, необходимо использовать физико-химические методы, позволяющие исследовать локальное окружение атомов (локальная геометрия расположения атомов вокруг поглощающего атома). Поэтому твердые остатки (кокс), полученные в процессах каталитического парового крекинга, каталитического крекинга без воды и гидрокрекинга, были изучены методами рентгеновского поглощения XANES/EXAFS. Было изучено три репера ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ) и три коксовых остатка, содержащие катализатор на основе молибдена.

Спектры XANES К-края поглощения Мо в образце коксового остатка после КПК приведены на рисунках 11 – 12. Аппроксимация спектра поглощения образца КПК в виде линейной суперпозиции спектров реперных образцов свидетельствует о том, что после тестирования в условиях каталитического парового крекинга при 425 °С молибден преимущественно находится в виде оксидов. В полном соответствии с результатами, образец после КПК содержит  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$  в количестве примерно 74%, 16% и 10 % (табл. 18). В рентгенограммах образца КПК наблюдаются слабые рефлексы сульфида молибдена.



Таблица 18 – Содержание Мо в виде  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$  в образцах коксового остатка процессов каталитического парового, каталитического крекинга и гидрокрекинга при 425 °С в течение 1 ч по данным XANES

Образец	$\text{MoO}_3$ , ат. %	$\text{MoO}_2$ , ат. %	$\text{MoS}_2$ , ат. %
КПК	16	74	10
КК	0	37	63
ГК	6	19	75

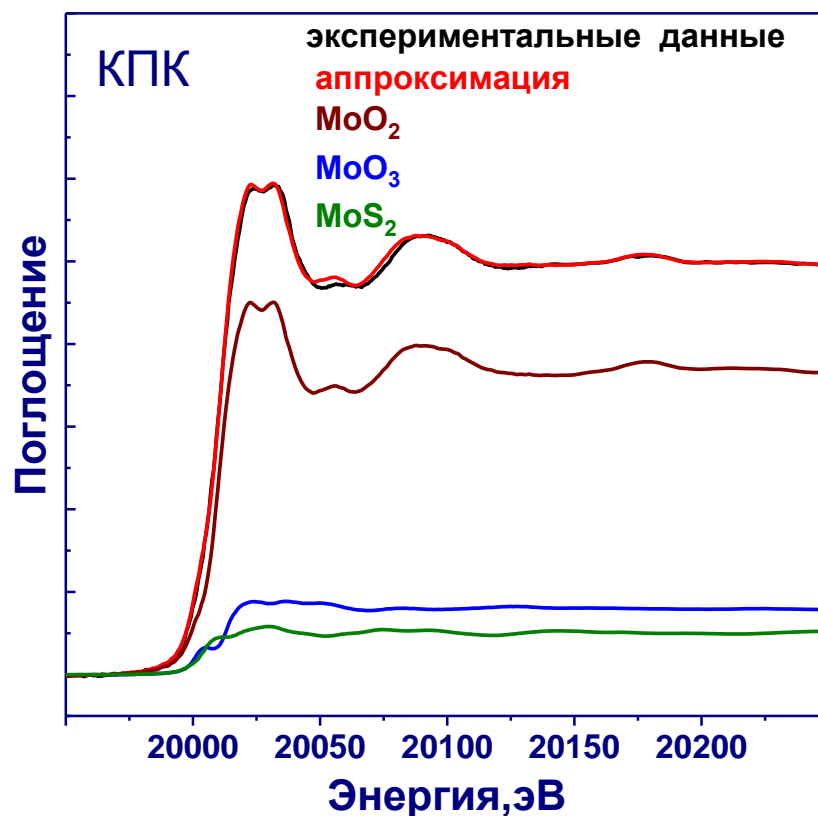


Рисунок 11 – Аппроксимация спектра XANES К-края поглощения Мо в образце коксового остатка после КПК в виде линейной суперпозицией спектров  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ .

Анализ EXAFS спектров, записанных на К-крае поглощения молибдена, подтверждает сделанные выводы. Так, на кривой модуля Фурье-трансформанты спектра EXAFS образца явно выражены два пика в районе 1,5 и 3,2 Å, характерные для координационных сфер Мо-О и Мо-Мо в оксиде  $\text{MoO}_2$  (рис. 12).

С учетом результатов комплексного физико-химического исследования образцов кокса, можно заключить, что увеличение степени обессеривания происходит за счет протекания реакции гидролиза C-S связей углеводородов. В процессе КПК десульфидирование происходит за счет каталитического гидролиза на оксидных формах

молибдена и образования  $\text{MoS}_2$  (рис. 6). Полученная активная фаза сульфида молибдена может интенсифицировать процесс десульфидирования и гидрирования образующихся углеводородных радикалов, таким образом увеличивая соотношение  $\text{H} : \text{C}$  в полусинтетической нефти.

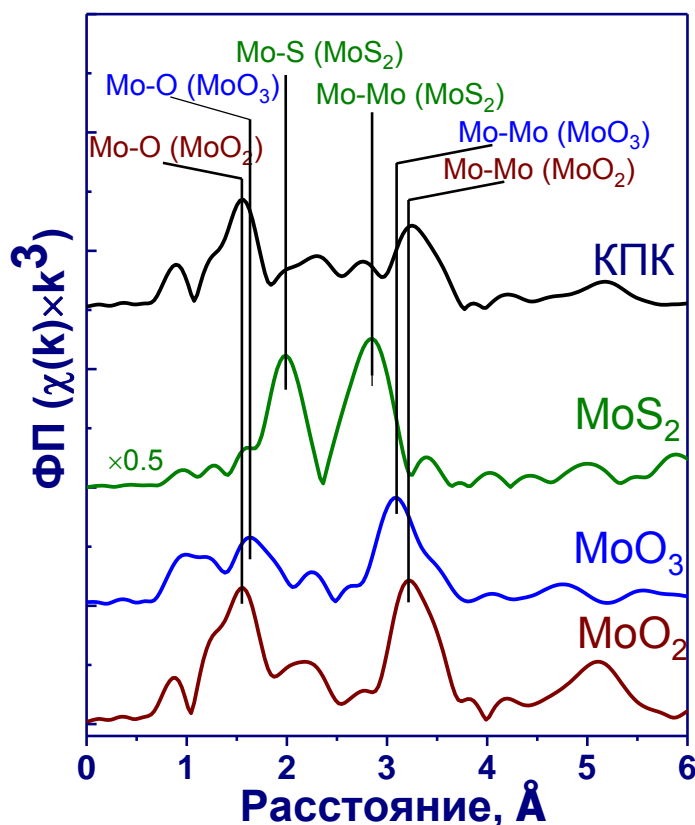


Рисунок 12 – Фурье-трансформанты EXAFS-осцилляций наблюдаемые на К-крае поглощения молибдена в образце коксового остатка после КПК,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ .

По данным XANES образец коксового остатка после КК без воды содержит преимущественно сульфид молибдена (63 ат. % соответственно). Данный вывод хорошо согласуется с результатами РФА – на рентгенограмме видны широкие интенсивные рефлексы  $\text{MoS}_2$  (рис. 7). На кривой модуля Фурье-трансформанты спектров EXAFS явно выражены два пика в районе 2,0 и 2,8 Å, характерные для координационных сфер Mo-S и Mo-Mo в сульфиде  $\text{MoS}_2$  (рис. 13 – 14). Следовательно, данные EXAFS подтверждают корректность анализа XANES спектров (табл. 18).

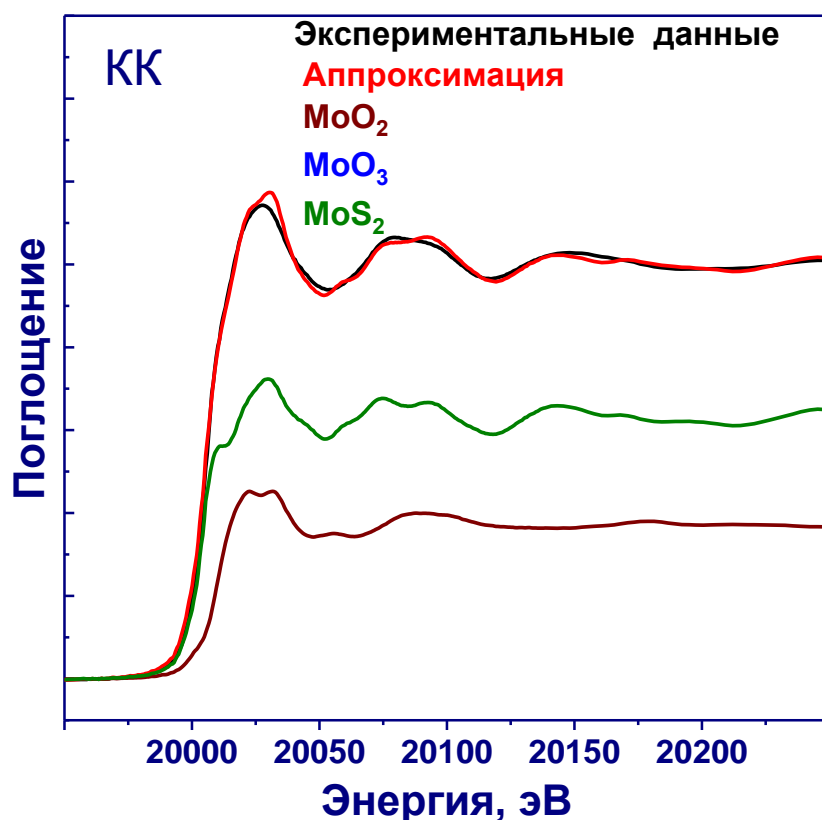


Рисунок 13 – Аппроксимация спектра XANES К-края поглощения Мо в образце коксового остатка после КК без воды в виде линейной суперпозицией спектров MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub>

При исследовании кокса, полученного ходе эксперимента по КК ТН без воды, наблюдается схожая картина формирования молибденсодержащих фаз в процессах гидрокрекинга ТНС. Однако, общая эффективность процесса низкая, количество серы в полученных жидких продуктах составило 2,8 мас. %. Методом CHNS-анализа определено, что сера также в большей степени аккумулируется в коксе (табл. 12). При этом, вследствие отсутствия воды или водорода в реакционной среде соотношение Н : С составило минимальное значение – 1.62, что свидетельствует о недостаточной интенсивности гидрирования углеводородных радикалов, полученных в процессах термодеструкции углеводородного сырья, несмотря на желательную морфологию сульфида молибдена. При КК ТН, выход кокса сопоставим с КПК, однако в этом случае также происходит накопление серы за счет сульфидирования Мо-содержащей фазы в отсутствие воды.

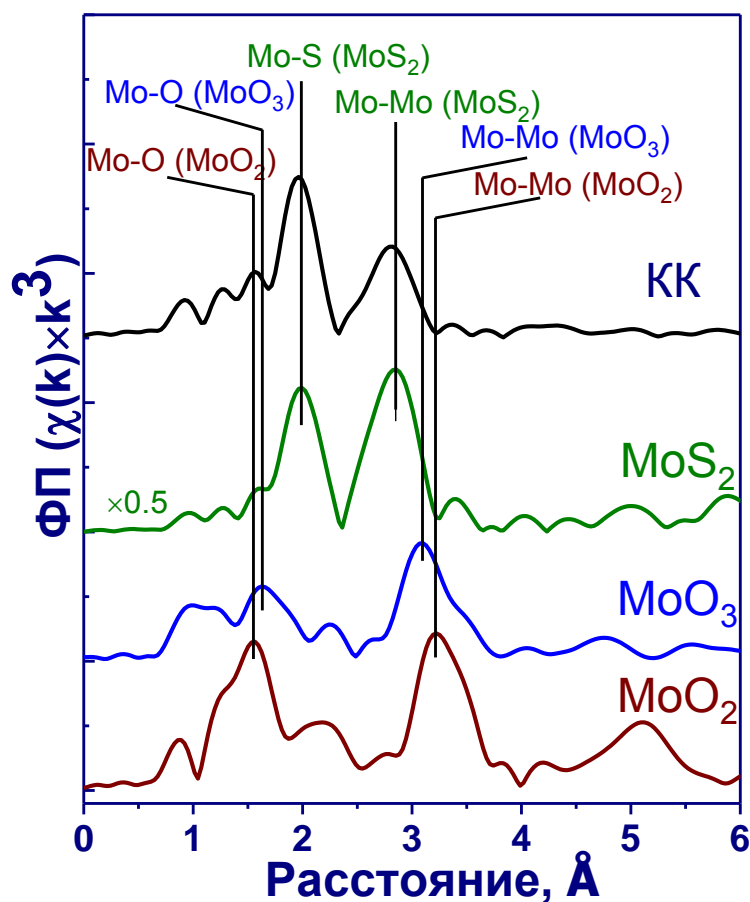


Рисунок 14 – Фурье-трансформанты EXAFS-осцилляций наблюдаемые на К-крае поглощения молибдена в образце коксового остатка после КК без воды,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ .

XANES спектр образца коксового остатка после ГК ТН при 425 °С в течение 1 часа также описывается линейной суперпозицией спектров  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ . Согласно анализу XANES спектра, молибденсодержащая фаза представлена преимущественно сульфидом молибдена (75 ат. %) и  $\text{MoO}_2$  (19 ат. %), что также согласуется с данными РФА (рис. 10). На кривой модуля Фурье-трансформанты спектра EXAFS явно выражены два пика в районе 2.0 и 2.8 Å, характерные для расстояний Mo-S и Mo-Mo в сульфиде  $\text{MoS}_2$  (рис. 16). Кроме того, также наблюдается менее интенсивный пик в районе 1.6 Å, соответствующий расстоянию Mo-O в оксиде  $\text{MoO}_2$ . Следовательно, данные EXAFS подтверждают корректность анализа XANES спектров (табл. 18).

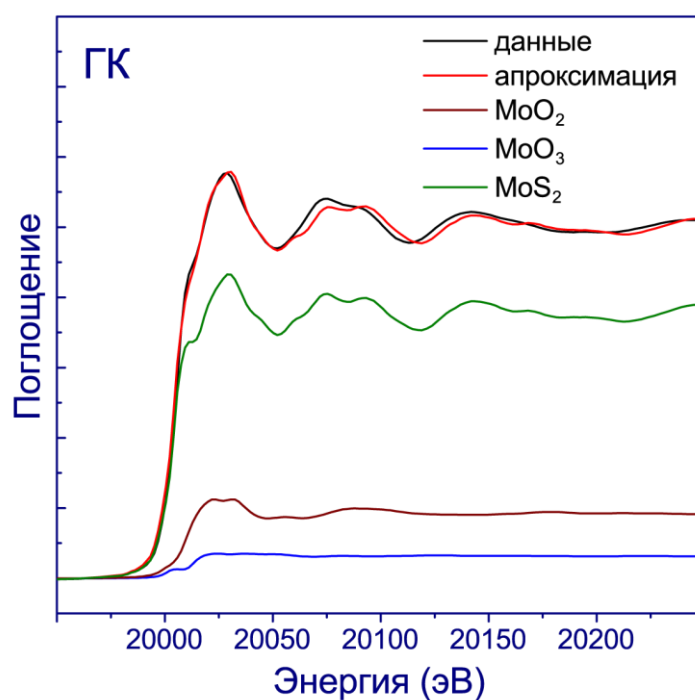


Рисунок 15 – Аппроксимация спектров XANES К-края поглощения Mo в образце коксового остатка после ГК в виде линейной суперпозицией спектров  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoS}_2$ .

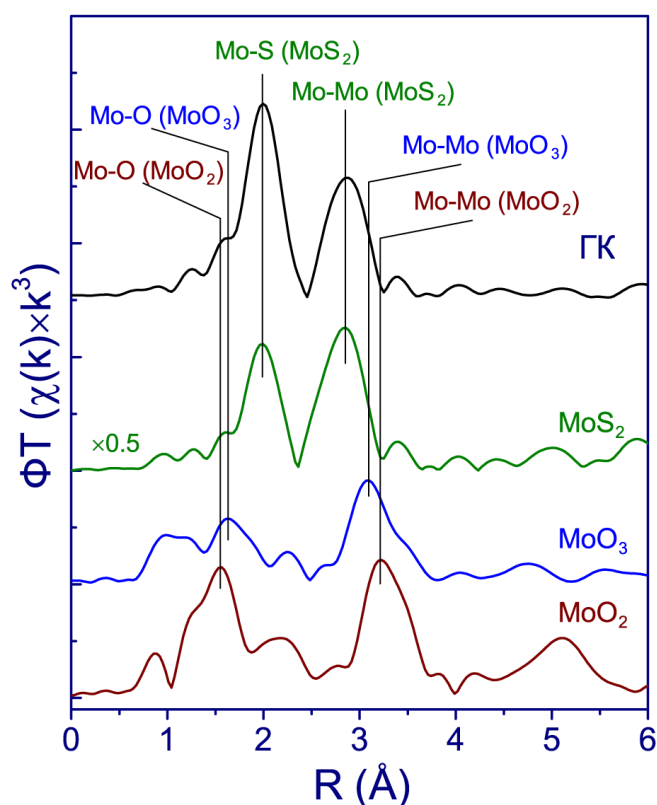


Рисунок 16 – Фурье трансформанты EXAFS-осцилляций наблюдаемые на К-крае поглощения молибдена в образце коксового остатка после ГК  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoS}_2$ .

Согласно результатам, полученным в ходе физико-химических исследований дисперсного катализатора на основе молибдена, можно сделать вывод о существенном

отличии в соотношении молибденсодержащих фаз и размерах данных частиц после каталитического парового крекинга, каталитического крекинга без воды и гидрокрекинга. При этом, дисперсии катализаторов (разложение предшественника катализатора до оксидных форм) первоначально были получены в одинаковых условиях.

После проведения каталитического парового крекинга в коксовом остатке молибденсодержащие частицы находятся преимущественно в виде оксидных форм  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и в меньшей степени  $\text{MoS}_2$ . По данным РФА и ПЭМ  $\text{MoO}_2$  представляет собой частицы с широким диапазоном размеров (от 5 нм до нескольких микрон). Сульфид молибдена находится в углеродной матрице в виде пластинок с толщиной слоев 1 – 3 и протяженностью 10 – 20 нм.

В коксовом остатке процесса каталитического крекинга без воды (КК) молибден находится преимущественно в виде сульфида молибдена.  $\text{MoS}_2$  представляет собой округлые частицы в матрице аморфного углерода, состоящие из многослойных пакетов с размерами порядка 100 нм и пластинчатых слоистых частиц  $\text{MoS}_2$ , длина которых составляет 10–15 нм. Анализ распределения по количеству слоев показал, что около 70 % частиц данного типа состоят из одного пакета. Также результаты РФА и EXAFS/XANES свидетельствуют о наличии фазы оксида молибдена  $\text{MoO}_2$ . Однако, определение размера частиц  $\text{MoO}_2$  по полученным данным представляется некорректным.

В процессе проведения гидрокрекинга в коксовом остатке Мо-содержащая фаза в основном представлена сульфидом молибдена. При этом  $\text{MoS}_2$  находится в углеродной матрице в виде округлых массивных частиц, состоящих из 4 – 6 слоев. Также в углеродной матрице наблюдаются отдельно расположенные 1 – 3 слойные частицы, протяжённость которых составляет 7–20 нм.

## Глава 4. Регенерация молибденсодержащего дисперсного катализатора парового крекинга путем слоевого сжигания

### 4.1 Исследование процесса регенерации молибдена из модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений

Для подбора условий регенерации молибдена при выжигании кокса, полученного в процессе каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных молибденсодержащих катализаторов, были проведены эксперименты по сжиганию модельных смесей, состоящих из кокса замедленного коксования марки А, предоставленного АО «Газпромнефть-ОНПЗ» и молибденсодержащих соединений ( $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$ ) при различных температурах. Предварительно сырой кокс был высушен при температуре 300 °С в течение 3 ч (до постоянной массы) для удаления влаги и легколетучих компонентов. Характеристики сухого кокса представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристики прокаленного кокса АО «Газпромнефть-ОНПЗ»

Содержание, мас. %			
Н	С	N	S
3,9	92,2	1,20	1,9
Зольность, мас. %		0,32	

В таблице 20 представлены основные показатели процесса сжигания модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений (содержание молибдена в смеси составляло 15 мас. %, что приблизительно равно содержанию в коксе КПК).

Стоит отметить, что до температуры 650 °С выходы  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  примерно равны, что вероятнее всего, объясняется схожей стационарной температурой слоя за счет экзотермического эффекта процесса окисления углерода. Дальнейшее увеличение температуры регенерации приводит к снижению выхода  $\text{CO}$  с 22 до 5 об. %.

На основании полученных результатов было установлено, что в случае всех модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений потери молибдена связанные с сублимацией триоксида молибдена, соответствуют погрешности эксперимента и не превышают 0,5 мас. %  $\text{Mo}$ . Таким образом, в данных условиях (при температурах не более 750 °С и расходе воздуха в 45 л/ч) потери молибдена незначительны, по сравнению с процессами отжига коксовых остатков при температурах выше 1000 °С, где сублимация вносит значительный вклад в материальный баланс по молибдену (потери превышают 50-100 кг/(ч \* м<sup>2</sup> поверхности)) [172].

Таблица 20 – Выход CO и CO<sub>2</sub>, потери молибдена в процессе сжигания смеси кокса и молибденосодержащих соединений (15 мас. % Mo) в горизонтальном трубчатом реакторе при различных температурах, а также элементный состав зольных остатков и баланс углерода в процессе озоления.

Т <sub>печи</sub> , °C	Выход, об. %		Потери Мо, мас. %	Элементный анализ, мас. %				Материальный баланс по углероду, %
	CO	CO <sub>2</sub>		C	H	N	S	
МоО <sub>3</sub>								
550	22	78	< 0,5	-	-	0,04	0,05	96
600	22	78	< 0,5	-	-	0,05	0,03	96
650	17	83	< 0,5	-	-	0,05	0,04	97
700	10	90	< 0,5	-	-	-	0,02	98
750	5	95	< 0,5	-	-	-	0,01	96
без Мо								
650	13	87	-	-	-	-	-	96
МоS <sub>2</sub>								
650	16	84	< 0,5	-	-	-	0,04	97

При исследовании процесса сжигания чистого кокса и его модельных смесей с использованием молибденосодержащих соединений MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub> при температуре 650 °C было установлено, что выход продуктов окисления углерода не зависит от типа используемых молибденосодержащих соединений. Так, в случае MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub> выход CO не превышал 20 об. %, что сопоставимо с экспериментом без использования соединений молибдена. Подобная тенденция, вероятнее всего, связана с окислением сульфида молибдена до высшего оксида, последний в свою очередь если и участвует в процессе окисления углерода в роли катализатора, то его вклад в данный процесс можно охарактеризовать как незначительный [173,174], основное влияние оказывает температура в слое кокса.

Таким образом, по результатам данных экспериментов можно заключить, что основные показатели процесса регенерации кокса не зависят от типа молибденосодержащего соединения и его наличия в системе. Данная закономерность позволяет не брать во внимание наличие молибдена в регенерируемой системе при подборе условий сжигания коксовых отложений с точки зрения выхода оксидов углерода. Однако, для дальнейшего количественного преобразования молибденосодержащей золы в водорастворимую форму необходимо присутствие молибдена именно в форме высшего



оксида. Наличие оксидов молибдена (IV и VI) в соответствующих золах, полученных при соответствующих температурах, исследовали методом РФА.

На рисунке 17 приведены рентгенограммы исходного кокса и зол после сжигания вышеуказанных модельных смесей в трубчатом реакторе. Для кокса наблюдается дифракция от углерода (рисунок 17А). На дифракционных картинах во всех зольных остатках (рис. 17Б) наблюдаются интенсивные узкие пики, соответствующие оксиду  $\text{MoO}_3$  [ $P_{\text{nma}}$ , PDF # 35-609]. Видно, что относительная интенсивность дифракционных рефлексов отличается для образцов, полученных при различных условиях. Для зол, полученных при 750, 700, 650 °С наблюдается увеличение интенсивности рефлексов 200, 400, 600 и 10 00. Экспериментальный факт того, что интенсивность рефлексов превышает табличные значения [ $P_{\text{nma}}$ , PDF # 35-609] может быть связан с текстурными особенностями частиц  $\text{MoO}_3$  в направлении [100]. Возможно, это объясняется игольчатой формой кристаллов [173], что согласуется с результатами, полученными методом ПЭМ (рис. 18).

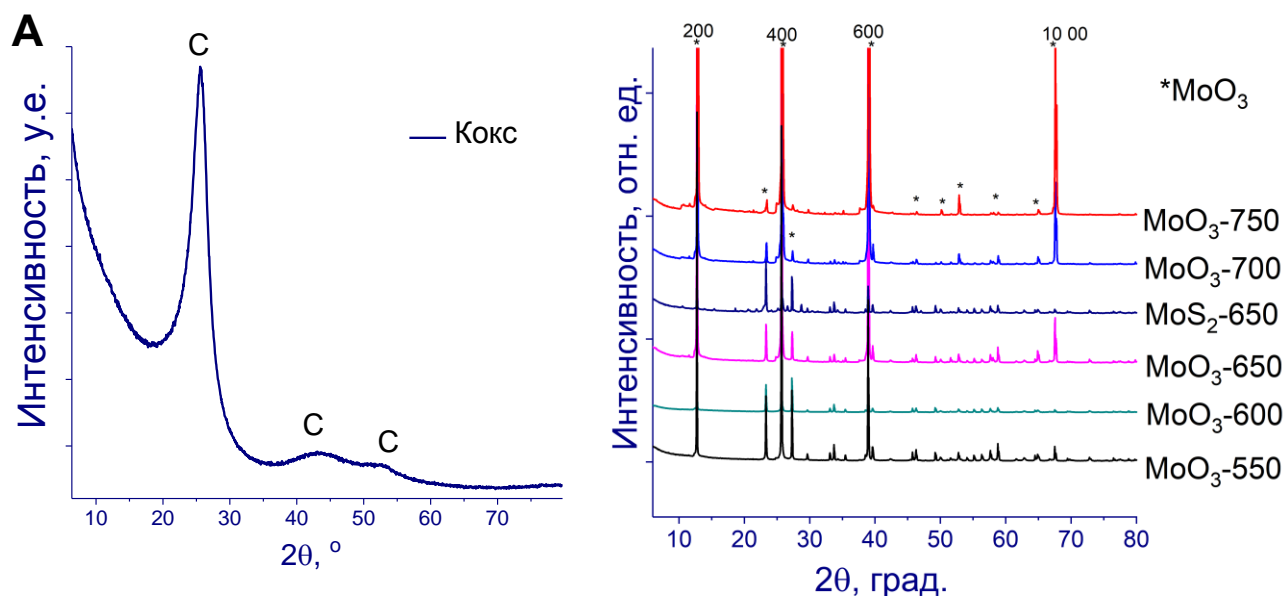


Рисунок 17 – Рентгенограммы исходного кокса АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (А) и зольных остатков (Б), полученных при сжигании модельных систем с использованием  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoS}_2$  при различных температурах.

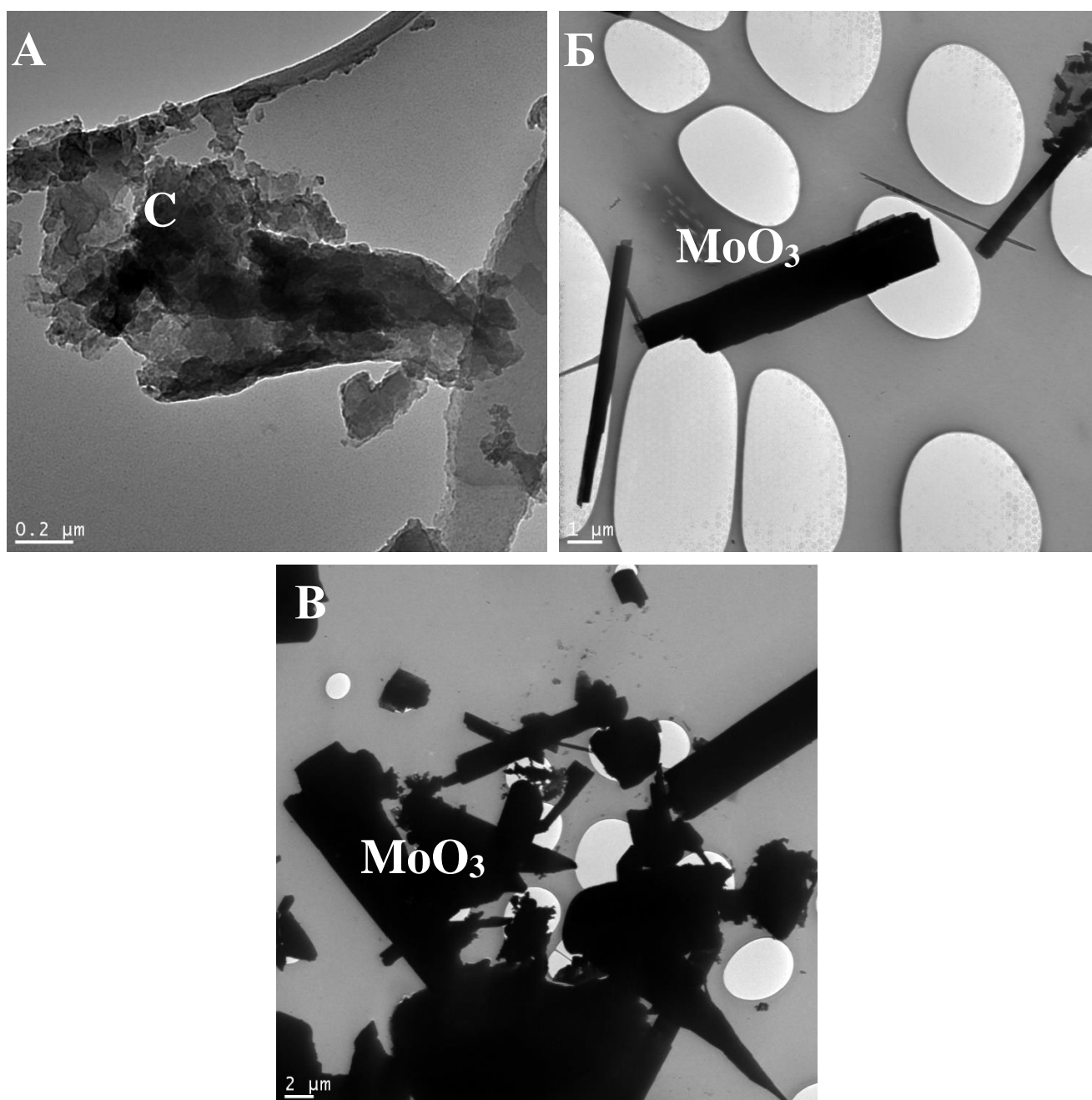


Рисунок 18 – Типичные ПЭМ-снимки исходного кокса АО «Газпромнефть ОНПЗ» (А) и зольных остатков, полученных при сжигании модельных систем с использованием  $\text{MoO}_3$  (750 °С – Б) и  $\text{MoS}_2$  (650 °С – В).

Исследование исходного кокса АО «Газпромнефть-ОНПЗ» методом ПЭМ (рис. 18А) показало, что данный образец представляет собой фазу грубодисперсного аморфного углерода. После смешения с  $\text{MoO}_3$  (рис. 18Б) и  $\text{MoS}_2$  (рис. 18В) и сжигания в горизонтальном трубчатом реакторе зольный остаток представлен хорошо окристаллизованными игольчатыми и массивными частицами триоксида молибдена. Увеличение температуры сжигания модельных смесей кокса и молибденсодержащих соединений с 550 до 750 °С приводит к повышению доли игольчатых частиц  $\text{MoO}_3$ .

Таким образом, методом рентгенофазового анализа было установлено, что при температурах 550 – 750 °С вне зависимости от исходного молибденсодержащего соединения происходит его полное окисление до  $\text{MoO}_3$ , что позволит в дальнейшем преобразовать его в водорастворимую аммонийную соль в одну стадию, путем взаимодействия с водным раствором аммиака с дальнейшим рециклом, в отличие от  $\text{MoO}_2$ . Однако, в случае кокса, полученного в ходе каталитического парового крекинга тяжелой нефти, размеры молибденсодержащих частиц не превышают 100 нм, что может привести к более интенсивной сублимации молибдена и, соответственно, к большим потерям молибдена в ходе регенерации. Для исследования влияния дисперсного состояния молибденсодержащих частиц на степень улетучивания молибдена в процессе его регенерации в качестве субстрата был выбран кокс КПК тяжелой нефти в присутствии дисперсного молибденсодержащего катализатора (2 мас. % Мо).

#### **4.2 Исследование процесса регенерации Мо-содержащего катализатора из кокса, полученного в ходе каталитического парового крекинга тяжелой нефти**

Для исследования особенностей протекания процесса регенерации молибдена из коксовых отложений процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти было проведено их сжигание в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе в диапазоне температур от 350 до 750 °С. Характеристики используемого кокса представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Элементный состав и содержание молибдена исходя из материального баланса Мо процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти.

Содержание, мас. %			
Н	С	N	S
3,7	75,6	1,10	6,3
Содержание Мо*, мас. %		11,9	

\*Рассчитано на основе материального баланса по Мо процесса КПК

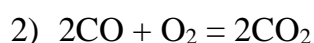
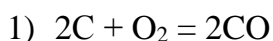
Основные показатели процесса сжигания кокса после КПК представлены в таблице 22. В случае регенерации дисперсного молибдена, аккумулированного в коксовом остатке КПК, наблюдается схожая с модельной системой тенденция распределения продуктов окисления углерода, т.е. уменьшение соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  с ростом температуры.

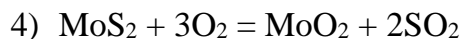
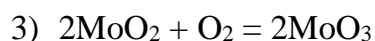
Таблица 22 – Выход СО и СО<sub>2</sub>, потери молибдена в процессе сжигания смеси кокса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсного катализатора на основе молибдена в горизонтальном трубчатом реакторе при различных температурах, а также элементный состав зольных остатков и баланс углерода в процессе озоления.

Т <sub>печи</sub> , °С	Выход, об. %		Потери Мо, мас. %	Элементный анализ, мас. %				Материальный баланс по углероду, %
	СО	СО <sub>2</sub>		С	Н	Н	С	
350	26	74	< 0,6	66	2,2	1,14	4,5	96
450	24	76	< 0,6	-	-	0,05	-	97
550	23	77	< 0,6	-	-	-	0,04	96
650	21	79	< 0,6	-	-	-	0,04	96
700	14	86	< 0,6	-	-	-	0,03	97
750	10	90	< 0,6	-	-	0,05	-	96

Как и в случае с модельными смесями кокса и молибденосодержащих соединений не было установлено значительных потерь молибдена вследствие сублимации, то есть данный показатель определяется погрешностью эксперимента и не превышает 0,6 мас. % Мо. Данный результат позволяет сделать вывод о том, что дисперсное состояние молибденосодержащих фаз, инкапсулированных в углеродной матрице, не влияет на степень сублимации молибдена, что, возможно, в свою очередь связано со спеканием данных частиц при увеличении температуры и, соответственно, нивелированию размерных эффектов.

Сопоставимые значения выходов СО и СО<sub>2</sub>, полученные как при регенерации молибдена из кокса КПК, так и из модельной системы подтверждают предположение об отсутствии влияния различных соединений молибдена на соотношение СО/СО<sub>2</sub> при окислении углерода коксовых отложений, а также позволяют заключить, что дисперсное состояние молибденосодержащих катализаторов также не влияет на вышеуказанное соотношение. Возможно, подобная закономерность объясняется высоким молярным соотношением О<sub>2</sub>/С (превышающим 4,5), что в свою очередь приводит к отсутствию конкуренции между С, СО, МоО<sub>2</sub> и МоS<sub>2</sub> (УВ и других S- и N-содержащих соединений) при взаимодействии с кислородом воздуха, расходуемого по следующим основным реакциям:





Таким образом, при сравнении выходов СО и СО<sub>2</sub> при одинаковых температурах в экспериментах по сжиганию модельных смесей и кокса КПК в диапазоне температур от 350 до 750 °С, можно заключить, что достигается постоянство соотношения СО/СО<sub>2</sub> вне зависимости от наличия и дисперсного состояния молибденсодержащих фаз.

На рисунке 19 приведены рентгенограммы исследуемых зольных остатков, полученных в ходе регенерации дисперсных катализаторов, аккумулированных в коксовом остатке процесса КПК.

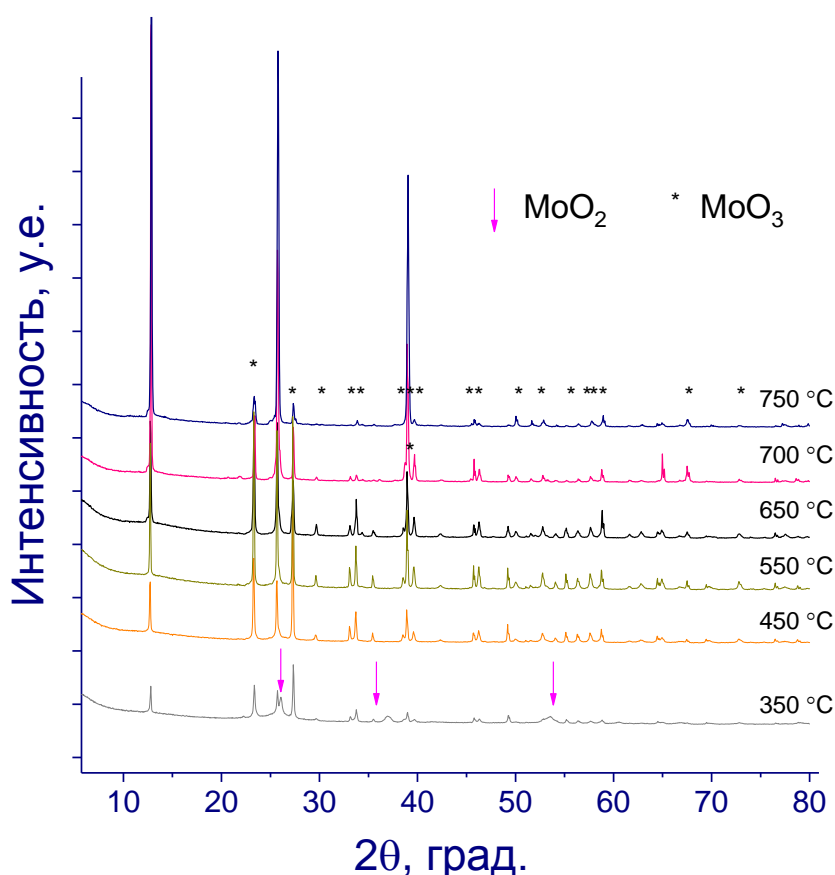


Рисунок 19 – Рентгенограммы зольных остатков, полученных при сжигании молибденсодержащего кокса каталитического парового крекинга при различных температурах.

Для всех образцов на дифракционных картинах наблюдаются интенсивные узкие пики, соответствующие оксиду MoO<sub>3</sub> [P<sub>mma</sub>, PDF # 35-609]. Видно, что относительная интенсивность дифракционных рефлексов отличается для зольных остатков, образующихся после сжигания кокса при 700 и 750 °С. Наблюдается увеличение интенсивности рефлексов в районе 10°, что может свидетельствовать о наличии текстуры

в направлении [100] (например, игольчатая форма кристаллов), что также согласуется с результатами, полученными методом ПЭМ.  $\text{MoO}_2$  присутствует только в зольном остатке после сжигания кокса при 350 °C.

На рисунке 20 представлены ПЭМ-снимки зольных остатков сжигания кокса парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Mo-содержащего дисперсного катализатора при температурах 350, 450 и 750 °C. Можно заметить, что в случае сжигания при 350 °C (рис. 20В) наблюдается фаза аморфного углерода, что свидетельствует о не полном его сгорании и согласуется с данными РФА. При температурах выше 350 °C в зольных остатках аморфной фазы углерода обнаружено не было, что согласуется с данными HCNS-элементного анализа. В данных образцах наблюдаются хорошо окристаллизованные массивные и игольчатые фазы триоксида молибдена, что находится в соответствии с данными РФА. Однако, как и в случае модельных систем наблюдается тенденция роста доли игольчатых частиц над массивными при увеличении температуры, что может быть связано с процессами перекристаллизации триоксида молибдена в токе воздуха при высоких температурах.

Таким образом, установлено, что процесс регенерации дисперсного катализатора, аккумулированного в коксе после проведения процесса каталитического парового крекинга путем его сжигания в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе при температурах выше 450 °C позволяет осуществить полное превращение дисульфида и диоксида молибдена в триоксид молибдена без значительных потерь последнего вследствие сублимации, что в свою очередь, позволяет проводить данный процесс в широком диапазоне температур в зависимости от необходимости контроля выхода CO и других параметров.

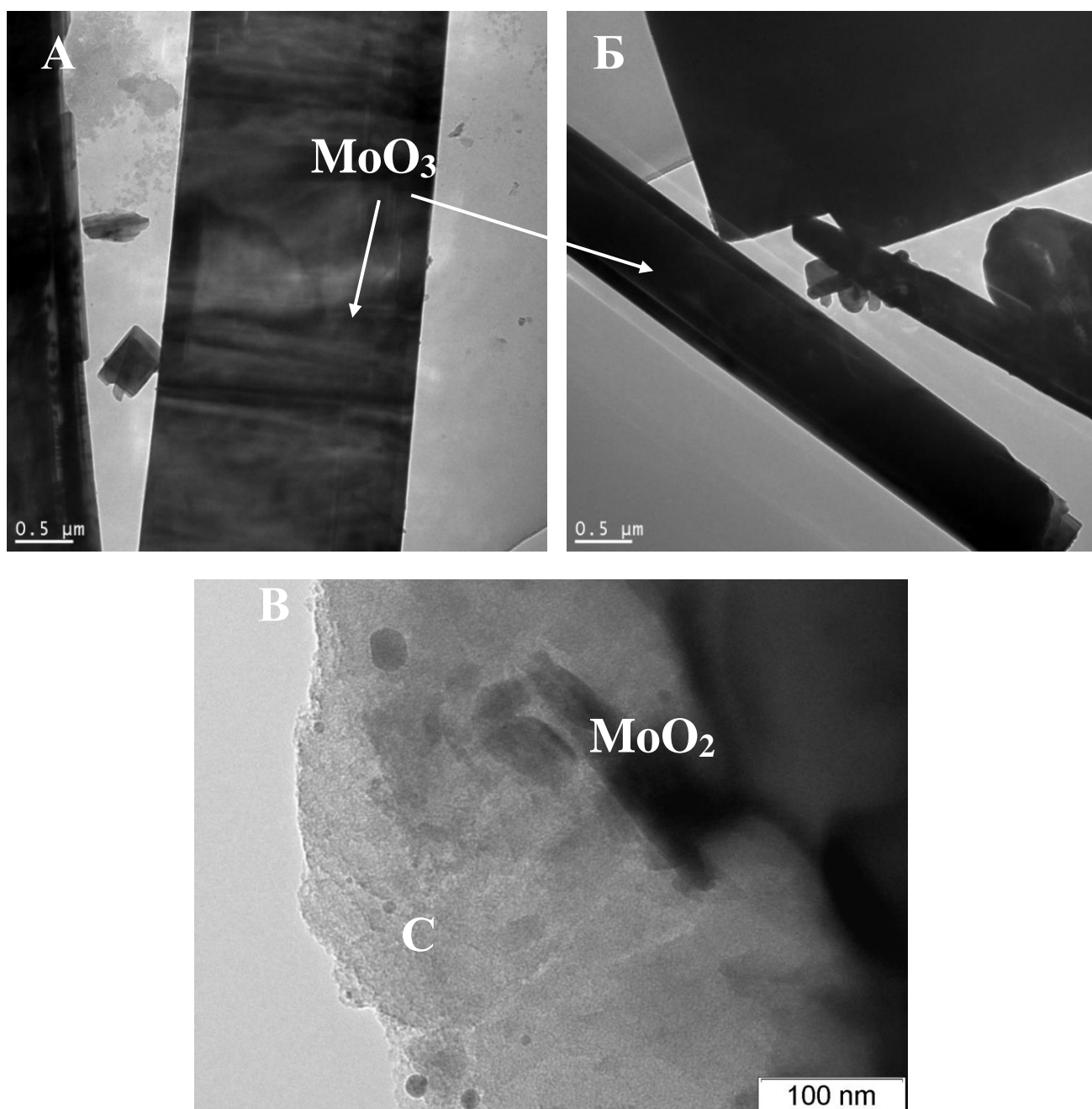


Рисунок 20 – Типичные ПЭМ-снимки зольных остатков, полученных при сжигании кокса парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащих дисперсных катализаторов при различных температурах ( $750^\circ\text{C}$  – А,  $450^\circ\text{C}$  – Б и  $350^\circ\text{C}$  – В).

На рисунке 21 представлена принципиальная схема регенерации молибденсодержащих катализаторов парового крекинга. Для возобновляемого использования молибдена в процессе каталитического парового крекинга тяжелой нефти необходимо перевести триоксид молибдена в водорастворимое состояние для дальнейшего использования в качестве предшественника катализатора при получении каталитической дисперсии. Зольный остаток, представленный преимущественно  $\text{MoO}_3$  количественно преобразовали в кристаллический парамолибдат аммония путем

растворения в аммиачной воде и дальнейшем упаривании раствора при 60 °С, в соответствии с методикой приведенной в [175,176].

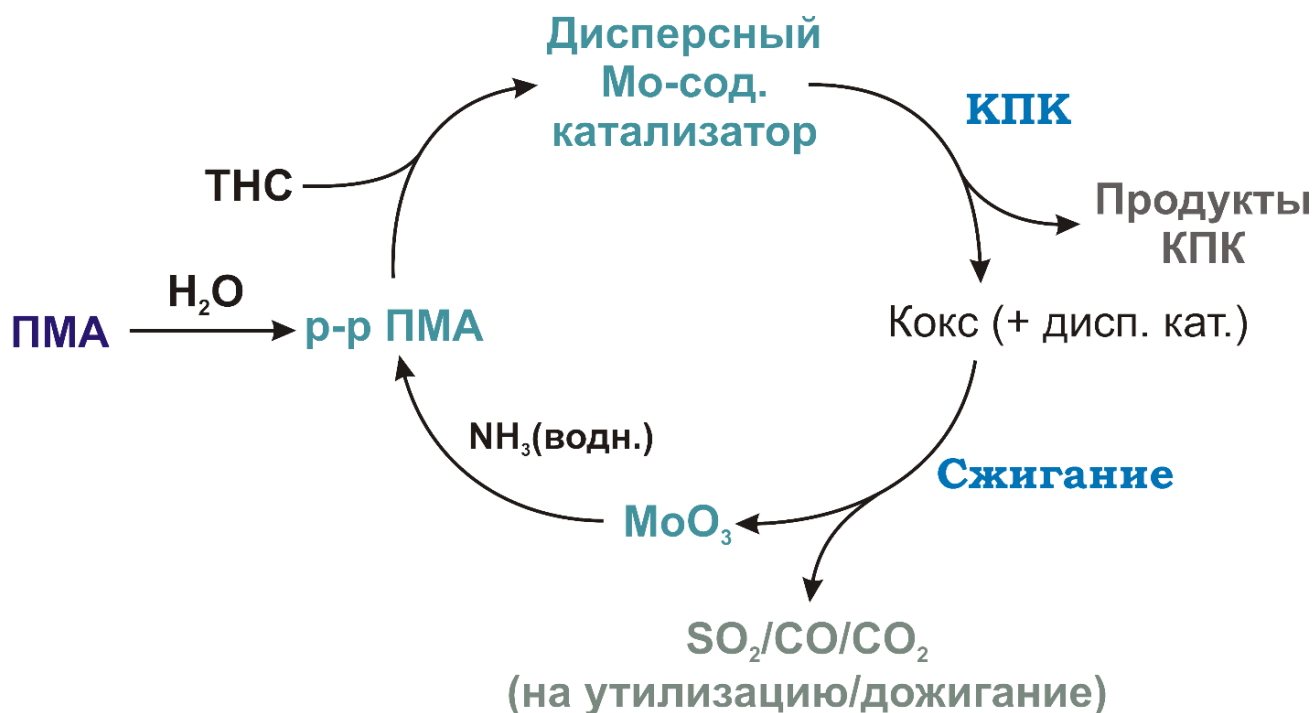


Рисунок 21 – Принципиальная схема регенерации молибденсодержащего дисперсного катализатора после проведения процесса парового крекинга тяжелой нефти.

На рисунке 22 представлена рентгенограмма продукта, полученного при растворении в аммиачной воде зольного остатка сжигания молибденсодержащего кокса каталитического парового крекинга. Наблюдаемые острые пики, соответствуют структуре парамolibдата аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , видно, что интенсивность рефлексов 040, 080, 0120 значительно превышает табличные значения, что может свидетельствовать о наличии текстуры в направлении [010].



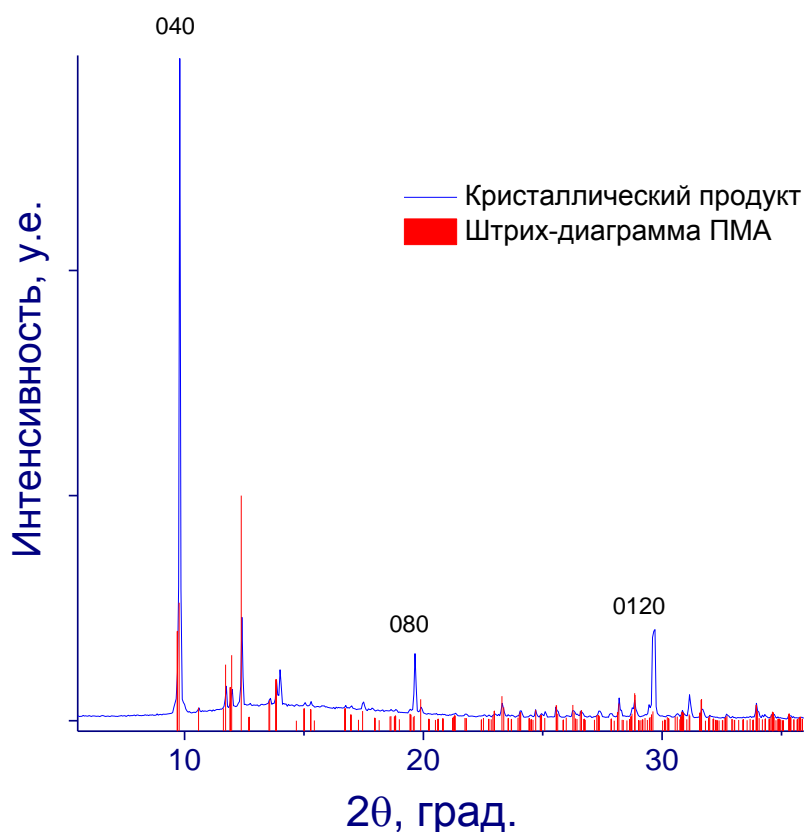


Рисунок 22 – Рентгенограмма кристаллического парамолибдата аммония (ПМА), полученного при растворении в аммиачной воде зольного остатка молибденсодержащего кокса каталитического парового крекинга.

Таким образом, подобранные условия регенерации дисперсного молибденсодержащего катализатора путем последовательного сжигания коксовых отложений каталитического парового крекинга в горизонтальном трубчатом реакторе и растворения полученного триоксида молибдена в аммиачной воде позволяют регенерировать раствор парамолибдата аммония для дальнейшего получения дисперсного катализатора без значительных потерь молибдена вследствие сублимации.

## Выводы

- 1) Показано, что по сравнению с термическим крекингом использование воды в крекинге тяжелой нефти в статическом режиме при 425 °С и соотношении  $\text{H}_2\text{O}$  к тяжелой нефти 0,3 : 1 в течение 1 ч приводит к увеличению выхода светлых фракций (с 47 до 50 мас. %), снижению содержания серы в полусинтетической нефти (с 3,5 до 3,3 мас. %) при постоянстве выхода кокса.
- 2) Впервые установлено, что паровой крекинг тяжелой нефти в статическом режиме в присутствии Ni- и Mo-содержащих дисперсных катализаторов с концентрациями 0,3 и 2 мас. % соответственно, позволяет повысить соотношение Н : С в жидких продуктах с 1,64 до 1,68 – 1,70, при этом происходит снижение содержания серы в жидких продуктах с 3,3 до 3,2 – 2,8 мас. % по сравнению с паровым крекингом без катализатора. Наиболее эффективной каталитической системой является 2 мас. % Mo, которая позволяет достичь максимального выхода светлых фракций (51 мас. %), синтетической нефти (66 мас. %), жидких продуктов (82 мас. %) с минимальным содержанием серы (2,8 мас. %) и минимального выхода газообразных продуктов и кокса.
- 3) Согласно данным РФА и ПЭМ было обнаружено, что в случае использования Ni-содержащих катализаторов кокс содержит частицы фазы  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  с размерами не более 100 нм. В случае Mo-содержащего катализатора обнаружены две окристаллизованные фазы: частицы и агломераты  $\text{MoO}_2$  с размерами не более 100 нм, а также слоистые частицы  $\text{MoS}_2$  протяженностью 10-15 нм и толщиной в 1-2 слоя. Согласно результатам исследования методом XANES/EXAFS молярное содержание  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoS}_2$  составило 16, 74 и 10 % соответственно. Установлено, что в случае Ni удаление серы из жидких продуктов в значительной степени происходит за счет ее связывания катализатором в  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ , в случае Mo интенсифицируются процессы обессеривания с переходом серы в газообразные продукты.
- 4) Установлено, что процесс каталитического парового крекинга следует проводить при температуре 425 °С, поскольку при увеличении температуры до 450 °С (0,25 и 1 ч) выход жидких продуктов уменьшается, а выход кокса и газообразных продуктов увеличивается, что связано с интенсификацией процессов крекинга и коксообразования. Снижение продолжительности каталитического парового крекинга при 425 °С в присутствии Mo-содержащего дисперсного катализатора с 1 ч до 30 мин приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 82 до 93 мас. %, выход кокса падает до 3 мас. %. Однако,

соотношение Н : С уменьшается с 1,70 до 1,62. Каталитический паровой крекинг по совокупности показателей процесса и качества жидких продуктов занимает промежуточное положение между термическим крекингом и гидрокрекингом.

5) Подобраны условия регенерации дисперсного Мо-содержащего катализатора, аккумулированного в коксе парового крекинга, путем сжигания в трубчатом кварцевом реакторе при температурах 450 – 750 °С. В этих условиях происходит полное удаление углеродной матрицы без значительных потерь Мо вследствие сублимации (менее 0,6 мас. %) с количественным превращением  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoO}_2$  в  $\text{MoO}_3$ . В дальнейшем полученный  $\text{MoO}_3$  может быть преобразован в исходный предшественник катализатора (парамолибдат аммония) путем растворения в аммиачной воде.

### Публикации по теме диссертации

Результаты работы опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях и в виде патентов РФ:

1. Елецкий П.М., Мироненко О.О., Соснин Г.А., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Яковлев В.А. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов. Часть 2. Изучение влияния концентрации Ni-содержащего катализатора на выход и свойства продуктов // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 4. С. 42-50.
2. Мироненко О.О., Соснин Г.А., Елецкий П.М., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Родина В.О., Яковлев В.А. Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии молибден- и никельсодержащих нанодисперсных катализаторов // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 2. С. 127-136.
3. Мироненко О.О., Соснин Г.А., Елецкий П.М., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Родина В.О., Яковлев В.А. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащего дисперсного катализатора // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 74-87.
4. Елецкий П.М., Соснин Г.А., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия = Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. Т. 10. № 4. С. 544-571.

5. Соснин Г.А., Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Герасимов Е.Ю., Яковлев В.А. Исследование генезиса Ni- и Mo-содержащих суспендированных катализаторов парового крекинга тяжелой нефти // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия = Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. Т. 10. № 4. С. 489-501.
6. Елецкий П.М., Мироненко О.О., Кукушкин Р.Г., Соснин Г.А., Яковлев В.А. Каталитический паровой крекинг тяжелого нефтяного сырья: обзор // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 1. С. 13-32.
7. Соснин Г.А., Мироненко О.О., Елецкий П.М., Кукушкин Р.Г., Гуляева Ю.К., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Каичев В.В., Храмов Е.В., Яковлев В.А. Особенности структуры Mo-содержащего дисперсного катализатора в процессе облагораживания тяжелой нефти в среде водяного пара и водорода // Журнал структурной химии. 2018. Т.59. №6. С.1357-1366.
8. Елецкий П.М., Заикина О.О., Соснин Г.А., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Катализатор процесса облагораживания углеводородного сырья и способ его приготовления. Номер: RU2659076C1, опубликован 28 июнь 2018 г., Заявка 2017143097 от 8 дек. 2017 г. AN: 2018:1303940 CAN: 169:163041
9. Елецкий П.М., Заикина О.О., Соснин Г.А., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Катализатор процесса облагораживания тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления (варианты) Заявка № 2019114871/04(028324) от 16 мая 2019 (принято решение о выдаче патента на изобретение).

### **Список сокращений и условных обозначений**

ТНС – тяжелое нефтяное сырье

СКВ – сверхкритическая вода

ФСС – каталитический крекинг с псевдоожиженным слоем катализатора

ПСН – полусинтетическая нефть – жидкие продукты

СН – синтетическая нефть – фракции с температурой кипения  $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

ТН – тяжелая нефть

ПАВ – поверхностно-активное вещество

к.к. – конец кипения

НТППР – низкотемпературный парциальный паровой риформинг

БП – битуминозные пески

НС – нефтяные сланцы

$T_{\text{кип}}$  – температура кипения

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ГХ – газовая хроматография

ДТП – детектор теплопроводности

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

РФА – рентгенофазовый анализ

ОКР – область когерентного рассеивания

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ПК – паровой крекинг без катализатора

КК – каталитический крекинг без воды

КАТ – каталитический аквагермолиз в субкритической воде

ГК – гидрокрекинг

ПМА – парамолибдат аммония

## Список литературы

1. OPEC Oil Outlook [Электронный ресурс].– 2019.– URL: [https://www.opec.org/opec\\_web/en/publications/338.htm](https://www.opec.org/opec_web/en/publications/338.htm).
2. Okunev A.G Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks. / A.G. Okunev, E. V Parkhomchuk, A.I. Lysikov et al. // Russian Chemical Reviews.– 2015.– Vol. 84, № 9.– P. 981–999.
3. World Oil Outlook 2015: Organization of the Petroleum Exporting Countries OPEC Secretariat, [Электронный ресурс].– October 2015.– URL: [http://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/WOO2015.pdf](http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO2015.pdf).
4. Туманян. Б.П. Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации. / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова и др. // Успехи химии.– 2015.– Т. 84, № 11, С. 1145-1175.
5. Olvera J.N.R. Use of unsupported, mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil. / J.N.R. Olvera, G.J. Gutiérrez, J.A.R. Serrano et al. // Catalysis Communications.– 2014.– Vol. 43.– P. 131–135.
6. Rana M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. / M.S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta et al. // Fuel.– 2007.– Vol. 86, № 9 SPEC. ISS.– P. 1216–1231.
7. Ng S.H. Nonconventional residuum upgrading by solvent deasphalting and fluid catalytic cracking. / S.H. Ng // Energy & Fuels.– 1997.– Vol. 11, № 6.– P. 1127–1136.
8. Sawarkar A.N. Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review. / A.N. Sawarkar, A.B. Pandit, S.D. Samant et al. // Canadian Journal of Chemical Engineering.– 2007.– Vol. 85, № 1.– P. 1–24.
9. Joshi J.B. Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review. / J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria et al. // Industrial and Engineering Chemistry Research.– 2008.– Vol. 47, № 23.– P. 8960–8988.
10. Abul-Hamayel M.A. Atmospheric residue as feedstock to high-severity fluid catalytic cracking. / M.A. Abul-Hamayel // Petroleum Science and Technology.– 2002.– Vol. 20, № 5–6.– P. 497–506.

11. Kressmann S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. / S. Kressmann, F. Morel, V. Harlé et al. // *Catalysis Today*.– 1998.– Vol. 43, № 3–4.– P. 203–215.
12. Eletsii P. M. Catalytic steam cracking of heavy oil feedstocks: A review./ Eletsii P. M., Mironenko O. O., Kukushkin R. G. et al. // *Catalysis in Industry*.– 2018.– Vol. 10(3).– P. 185–201.
13. Comet P.A. Hydrous and anhydrous pyrolysis of DSDP Leg 75 kerogens-A comparative study using a biological marker approach. / P.A. Comet, J. McEvoy, W. Giger et al. // *Organic Geochemistry*.– 1986.– Vol. 9, № 4.– P. 171–182.
14. Cantero D.A. Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. / D.A. Cantero, M. Dolores Bermejo, M. José Cocero // *The Journal of Supercritical Fluids*.– 2015.– Vol. 96.– P. 21–35.
15. Han L. Pyrolysis of coal-tar asphaltene in supercritical water. / L. Han, R. Zhang, J. Bi et al. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2011.– Vol. 91, № 2.– P. 281–287.
16. Clark P.D. Studies on the upgrading of bituminous oils with water and transition metal catalysts. / P.D. Clark, M.J. Kirk // *Energy and Fuels*.– 1994.– Vol. 8, № 2.– P. 380–387.
17. Ahn H.K. Vacuum residue upgrading through hydroprocessing with subcritical water. / H.K. Ahn, S.H. Park, S. Sattar et al. // *Catalysis Today*.– 2016.– Vol. 265.– P. 118–123.
18. Sharypov V.I. Steam cracking of coal-derived liquids and some aromatic compounds in the presence of haematite. / V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, N.G. Beregovtsova et al. // *Fuel*.– 1996.– Vol. 75, № 7.– P. 791–794.
19. Fumoto E. Recovery of useful hydrocarbons from petroleum residual oil by catalytic cracking with steam over zirconia-supporting iron oxide catalyst. / E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji et al. // *Energy and Fuels*.– 2004.– Vol. 18, № 6.– P. 1770–1774.
20. Fumoto E. Recovery of lighter fuels by cracking heavy oil with zirconia–alumina–iron oxide catalysts in a steam atmosphere. / E. Fumoto, A. Matsumura, S. Sato et al. // *Energy & Fuels*.– 2009.– Vol. 23, № 3.– P. 1338–1341.
21. Nguyen-Huy C. Hierarchical macro-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported NiK catalyst for steam catalytic cracking of vacuum residue. / C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // *Fuel*.– 2016.– Vol. 169.– P. 1–6.

22. Kondoh H. Catalytic cracking of heavy oil over  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  catalysts under superheated steam conditions. / H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Nakasaka et al. // *Fuel*.– 2016.– Vol. 167.– P. 288–294.
23. Khalil U. Production of lighter hydrocarbons by steam-assisted catalytic cracking of heavy oil over silane-treated beta zeolite. / U. Khalil, O. Muraza, H. Kondoh et al. // *Energy & Fuels*.– 2016.– Vol. 30, № 2.– P. 1304–1309.
24. Angeles M.J. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. / M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta et al. // *Catalysis Today*.– 2014.– Vol. 220–222.– P. 274–294.
25. Суханов А.А. Ресурсная база попутных компонентов тяжёлых нефтей России. / А.А. Суханов, Ю.Э. Петрова // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*.– 2008.– № 3.– С. 1–11.
26. Данилова Е. Тяжелые нефти России. / Е. Данилова // *The chemical journal*.– 2008.– № 12.– С. 34–37.
27. World Energy Council 2013: World energy resources. [Электронный ресурс] // <https://www.worldenergy.org> (Accessed 05 April. 2016). Used by permission of the World Energy Council.
28. Анчита Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. / Х. Анчита, Д. Спейт. Спб: ЦОП «Профессия» – 2012.– 384 p.
29. Castañeda L.C. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. / L.C. Castañeda, J.A.D. Muñoz, J. Ancheyta // *Catalysis Today*.– 2014.– Vol. 220–222.– P. 248–273.
30. Carlo S. Di. Composition and visbreakability of petroleum residues. / S. Di Carlo, B. Janis, S. A, S.D. Milanese et al. // *Chemical Engineering Science*.– 1992.– Vol. 47, № 9.– P. 2695–2700.
31. Kataria K.L. Kinetic studies of low severity visbreaking. / K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.B. Pandit et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2004.– Vol. 43, № 6.– P. 1373–1387.
32. Fainberg V. Changes in the composition and properties of the vacuum residues as a result of visbreaking. / V. Fainberg, M. Podorozhansky, G. Hetsroni et al. // *Fuel Science and Technology International*.– 1996.– Vol. 14, № 6.– P. 839–866.



33. Bozzano G. Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes. / G. Bozzano, M. Dente, T. Faravelli et al. // *Applied Thermal Engineering*.– 2002.– Vol. 22, № 8.– P. 919–927.
34. Schabron J.F. Residua coke formation predictability maps. / J.F. Schabron, A.T. Pauli, J.F. Rovani // *Fuel*.– 2002.– Vol. 81, № 17.– P. 2227–2240.
35. Yan T.Y. Characterization of visbreaker feeds. / T.Y. Yan // *Fuel*.– 1990.– Vol. 69, № 8.– P. 1062–1064.
36. Pindoria R. V. Structural characterization of tar from a coal gasification plant. / R. V Pindoria, A. Megaritis, I.N. Chatzakis et al. // *Science*.– 1997.– Vol. 76, № 2.– P. 101–113.
37. Tokarska A. Investigations on the processing of oil vacuum residue and its mixtures with coal and coal tars Part 1. Primary conversion of crude materials. / A. Tokarska // *Fuel*.– 1996.– Vol. 75, № 9.– P. 1094–1100.
38. Rodríguez-Reinoso F. Delayed coking: Industrial and laboratory aspects. / F. Rodríguez-Reinoso, P. Santana, E. Romero Palazon et al. // *Carbon*.– 1998.– Vol. 36, № 1–2.– P. 105–116.
39. E. Furimsky Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds. / E. Furimsky // *Fuel processing technology*.– 2000.– Vol. 67, № 3.– P. 205–230.
40. Giavarini C. Stability of bitumens produced by thermal processes. / C. Giavarini // *Fuel*.– 1981.– Vol. 60, № 5.– P. 401–404.
41. Rogel E. Theoretical approach to the stability of visbroken residues. / E. Rogel // *Energy and Fuels*.– 1998.– Vol. 12, № 5.– P. 875–880.
42. Speight J.G. Visbreaking: A technology of the past and the future. / J.G. Speight // *Scientia Iranica*.– 2012.– Vol. 19, № 3.– P. 569–573.
43. Industry Report Summary. Fluid Catalytic Cracking (FCC) Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies, And Segment Forecasts, 2015 To 2022 [Электронный ресурс]. / Industry Report Summary.– URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fluid-catalytic-cracking-fcc-market> (accessed: 07.07.2019).
44. Vogt E.T.C. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. / E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen // *Chemical Society Reviews*.– 2015.– Vol. 44, № 20.– P. 7342–7370.

45. Chen W. Studies on the preliminary cracking of heavy oils: Contributions of various factors. / W. Chen, D. Han, X. Sun et al. // *Fuel*.– 2013.– Vol. 106.– P. 498–504.
46. 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.– Vol. 54, № 5.– P. 327–351.
47. Formation and properties of nanosized particles of heavy feedstock conversion catalysts dispersed in a hydrocarbon medium. / S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, M.K. Kadieva // *Catalysis in Industry*.– 2014.– Vol. 6, № 4.– P. 312–319.
48. Khadzhiev S.N. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media. / S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, G.P. Yampolskaya et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*.– 2013.– Vol. 197–198.– P. 132–145.
49. Furimsky E. Hydroprocessing in aqueous phase (review). / E. Furimsky // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2013.– Vol. 52, № 50.– P. 17695–17713.
50. Hyne J. Aquathermolysis of heavy oils. / J. Hyne, P. Clark, R. Clarke et al. // *Revista Tecnica Intevep*.– 1982.– Vol. 2.– P. 87–94.
51. Weissman J.G. Downhole heavy crude oil hydroprocessing. / J.G. Weissman, R. V. Kessler // *Applied Catalysis A: General*.– 1996.– Vol. 140, № 1.– P. 1–16.
52. Cheng Z.M. Effects of supercritical water in vacuum residue upgrading. / Z.M. Cheng, Y. Ding, L.Q. Zhao et al. // *Energy and Fuels*.– 2009.– Vol. 23, № 6.– P. 3178–3183.
53. Рокосова Н.Н. Состав и образование гидротермальной нефти (обзор). / Н.Н. Рокосова, Ю.В. Рокосов, С.И. Усков и др. // *Нефтехимия*.– 2001.– Т. 41, № 1.– С. 3–16.
54. Bermejo M.D. Supercritical water oxidation: A technical review / M.D. Bermejo, M.J. Cocero // *American Institute of Chemical Engineers journal*.– 2006.– Vol. 52.– P. 3933–3951.
55. Akiya N. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. / N. Akiya, P.E. Savage // *Chemical Reviews*.– 2002.– Vol. 102, № 8.– P. 2725–2750.
56. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии – универсальная среда для осуществления химических реакций. / А.А. Галкин, В.В. Лунин // *Успехи химии*.– 2005.– Т. 74, № 1.– С. 24–40.
57. Kruse A. Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions. / A. Kruse, E. Dinjus // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2007.– Vol. 41, № 3.– P. 361–379.

58. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. / G. Brunner // *The Journal of Supercritical Fluids*.– 2009.– Vol. 47, № 3.– P. 373–381.
59. Dutta R.P. Thermal cracking of Athabasca bitumen: influence of steam on reaction chemistry. / R.P. Dutta, W.C. McCaffrey, M.R. Gray et al. // *Energy & Fuels*.– 2000.– Vol. 14, № 3.– P. 671–676.
60. Hoering T.C. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. / T.C. Hoering // *Organic Geochemistry*.– 1984.– Vol. 5, № 4.– P. 267–278.
61. Song Z. Hydrous pyrolysis transformation of organic sulfur compounds: Part 1. Reactivity and chemical changes. / Z. Song, M. Wang, B.D. Batts et al. // *Organic Geochemistry*.– 2005.– Vol. 36, № 11.– P. 1523–1532.
62. Song Z. Hydrous pyrolysis of organic sulfur compounds: Species and distribution of secondary derivatives. / Z. Song, S. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2012.– Vol. 95.– P. 171–179.
63. Ляпина Н.К. Современное состояние проблемы исследования сераорганических соединений нефтей. / Н.К. Ляпина // *Успехи химии*.– 1982.– Т. 51, № 2.– С. 332–354.
64. Zhao F. Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor. / F. Zhao, Y. Liu, Y. Wu et al. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 2012.– Vol. 48, № 4.– P. 273–282.
65. Jacobson J.M. Structural group analysis of changes in Peace River bitumen caused by thermal recovery. / J.M. Jacobson, M.R. Gray // *Fuel*.– 1987.– Vol. 66, № 6.– P. 753–757.
66. Brons G. Bitumen chemical changes during aquathermolytic treatments of Cold Lake tar sands. / G. Brons, M. Siskin // *Fuel*.– 1994.– Vol. 73, № 2.– P. 183–191.
67. Кривцов Е.Б. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума меторождения Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза. / Е.Б. Кривцов, Ю.О. Карпов, А.К. Головкин // *Известия Томского политехнического университета*.– 2013.– Т. 322, № 3.– С. 86–91.
68. Бушнев Д.А. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза. / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная, С.Н. Шанина и др. // *Нефтехимия*.– 2004.– Т. 44, № 6.– С. 449–458.

69. Montgomery W. High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery. / W. Montgomery, R.W. Court, A.C. Rees et al. // *Fuel*.– 2013.– Vol. 113.– P. 426–434.
70. Panariti N. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions. / N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero et al. // *Applied Catalysis A: General*.– 2000.– Vol. 204, № 2.– P. 215–222.
71. Jia L. Nanocatalysis for fuels and chemicals. / L. Jia, A. Alghamdi, F.T.T. Ng // *Nanocatalysis for Fuels and Chemicals (ACS Symp. Ser.)*.– 2012.– Vol. 1092.– P. 37.
72. Wen S. A study on catalytic aquathermolysis of heavy crude oil during steam stimulation. / S. Wen, Y. Zhao, Y. Liu et al. // *International Symposium on Oilfield Chemistry*.– 2007.
73. Hongfu F. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes. / F. Hongfu, L. Yongjian, Z. Liying et al. // *Fuel*.– 2002.– Vol. 81, № 13.– P. 1733–1738.
74. Chen Y. Laboratory experiments and field tests of an amphiphilic metallic chelate for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / Y. Chen, Y. Wang, C. Wu et al. // *Energy and Fuels*.– 2008.– Vol. 22, № 3.– P. 1502–1508.
75. Chao K. Laboratory experiments and field test of a difunctional catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / K. Chao, Y. Chen, H. Liu et al. // *Energy & Fuels*.– 2012.– Vol. 26, № 2.– P. 1152–1159.
76. Chen Y. Gemini catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / Y. Chen, C. Yang, Y. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.– 2010.– Vol. 89, № 2.– P. 159–165.
77. Fan H.F. Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. / H.-F. Fan, Y.-J. Liu, L.-G. Zhong // *Energy & Fuels*.– 2001.– Vol. 15, № 6.– P. 1475–1479.
78. Jiang S. In situ upgrading heavy oil by aquathermolytic treatment under steam injection conditions. / S. Jiang, X. Liu, Y. Liu et al. // *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*.– 2005.– P. 8.
79. Kennepohl D. Conversion of Athabasca bitumen with dispersed and supported Mo-based catalysts as a function of dispersed catalyst concentration. / D. Kennepohl, E. Sanford // *Energy & Fuels*.– 1996.– Vol. 10, № 1.– P. 229–234.

80. Shokrlu Y.H. Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. / Y.H. Shokrlu, T. Babadagli // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.– 2014.– Vol. 119, № JULY.– P. 210–220.
81. Liu Y. The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation. / Y. Liu, H. Fan // *Energy and Fuels*.– 2002.– Vol. 16, № 4.– P. 842–846.
82. Ovalles C. Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies. / C. Ovalles, H. Rodríguez // *Journal of Canadian Petroleum Technology*.– 2008.– Vol. 47, № 1.– P. 43–50.
83. Петрухина Н.Н. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермолизе. / Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова, Г.В. Романов и др. // *Химия и технология топлив и масел*.– 2014.– Т. 4.– С. 30–38.
84. Любименко В.А. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии. / В.А. Любименко, Н.Н. Петрухина, Б.П. Туманян и др. // *Химия и технология топлив и масел*.– 2012.– Vol. 4.– P. 27–33.
85. J.B. Hyne, P.D. Clark. Additive for inclusion in a heavy oil reservoir undergoing steam injection. / US4506733 – 1985.
86. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts. / D. Duprez // *Applied Catalysis A, General*.– 1992.– Vol. 82, № 2.– P. 111–157.
87. Маслянский Г.Н. Деметилирование толуола конверсией с водяным паром. / Г.Н. Маслянский, Г.Л. Рабинович // *Нефтехимия*.– 1961.– Т. 1, № 2.– С. 182–186.
88. Рабинович Г.Л. Превращения н-гептана при взаимодействии с водяным паром на алюмо-родиевом катализаторе. / Г.Л. Рабинович, Л.М. Трейгер, Г.Н. Маслянский // *Нефтехимия*.– 1973.– Т. 13, № 5.– С. 659–664.
89. Kim C.J. Noble metal-catalyzed water-hydrocarbon reaction paths. / C.J. Kim // *Journal of Catalysis*.– 1978.– Vol. 52, № 1.– P. 169–175.
90. Wang X. A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria. / X. Wang, R.J. Gorte // *Applied Catalysis A: General*.– 2002.– Vol. 224, № 1–2.– P. 209–218.
91. Li N. A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water. / N. Li, B. Yan, X.M. Xiao // *Energies*.– 2015.– Vol. 8, № 8.– P. 8962–8989.

92. Golmohammadi M. Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. / M. Golmohammadi, S.J. Ahmadi, J. Towfighi // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2016.– Vol. 113.– P. 136–143.
93. Arcelus-Arrillaga P. Application of water in hydrothermal conditions for upgrading heavy oils: A review. / P. Arcelus-Arrillaga, J.L. Pinilla, K. Hellgardt et al. // *Energy and Fuels*.– 2017.– Vol. 31, № 5.– P. 4571–4587.
94. Arcelus-Arrillaga P. Effect of process conditions on the hydrothermal partial oxidation of phenanthrene as a heavy oil model structure. / P. Arcelus-Arrillaga, K. Hellgardt, M. Millan // *Fuel*.– 2017.– Vol. 209, № January.– P. 434–441.
95. Sato T. Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water. / T. Sato, T. Adschiri, K. Arai et al. // *Fuel*.– 2003.– Vol. 82, № 10.– P. 1231–1239.
96. Gai X.-K.K. Catalytic bitumen cracking in sub- and supercritical water. / X.-K.K. Gai, H. Arano, P. Lu et al. // *Fuel Processing Technology*.– 2016.– Vol. 142.– P. 315–318.
97. Jin H. Hydrogen production by partial oxidative gasification of biomass and its model compounds in supercritical water. / H. Jin, Y. Lu, L. Guo et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*.– 2010.– Vol. 35, № 7.– P. 3001–3010.
98. Güvenatam B. Decomposition of lignin model compounds by Lewis acid catalysts in water and ethanol. / B. Güvenatam, E.H.J. Heeres, E.A. Pidko et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2015.– Vol. 410.– P. 89–99.
99. Gong Y. Supercritical water oxidation of Quinazoline: Effects of conversion parameters and reaction mechanism. / Y. Gong, Y. Guo, S. Wang et al. // *Water Research*.– 2016.– Vol. 100.– P. 116–125.
100. Rogacki G. Kinetics of anaerobic decomposition of 4-nitrotoluene-2-sulfonic acid in sub- and supercritical water. / G. Rogacki, A. Zawadzka // *The Journal of Supercritical Fluids*.– 2017.– Vol. 128, № May.– P. 1–5.
101. Gong M. Subcritical and supercritical water gasification of humic acid as a model compound of humic substances in sewage sludge. / M. Gong, S. Nanda, M.J. Romero et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*.– 2017.– Vol. 119.– P. 130–138.
102. Katritzky A.R. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. Reactions of some benzenoid hydrocarbons and oxygen-containing derivatives in supercritical water at 460 °C. / A.R. Katritzky, R.A. Barcock, M. Balasubramanian et al. // *Energy & Fuels*.– 1994.– Vol. 8, № 2.– P. 487–497.

103. Onwudili J.A. Flameless supercritical water incineration of polycyclic aromatic hydrocarbons. / J.A. Onwudili, P.T. Williams // International Journal of Energy Research.— 2006.— Vol. 30, № 7.— P. 523–533.
104. Reina T.R. Anthracene aquacracking using NiMo/SiO<sub>2</sub> catalysts in supercritical water conditions. / T.R. Reina, P. Yeletsy, J.M. Bermúdez et al. // Fuel.— 2016.— Vol. 182.— P. 740–748.
105. Tan L. Catalytic cracking of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl in sub- and supercritical water. / L. Tan, O. Erdenebaatar, G. Liu et al. // Fuel Processing Technology.— 2017.— Vol. 160.— P. 34–38.
106. Востриков А.А. Эффект теплового взрыва в сверхкритической воде. / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Письма в ЖТФ.— 2001.— Т. 27, № 20.— С. 7–13.
107. Watanabe M. Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water. / M. Watanabe, M. Mochiduki, S. Sawamoto et al. // The Journal of Supercritical Fluids.— 2001.— Vol. 20, № 3.— P. 257–266.
108. Alshammari Y.M. Partial oxidation of n-hexadecane through decomposition of hydrogen peroxide in supercritical water. / Y.M. Alshammari, K. Hellgardt // Chemical Engineering Research and Design.— 2015.— Vol. 93, № June.— P. 565–575.
109. Gong Y. Supercritical water oxidation of quinazoline: Reaction kinetics and modeling. / Y. Gong, Y. Guo, S. Wang et al. // Water Research.— 2017.— Vol. 110.— P. 56–65.
110. Yuan P.Q. Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. / P.Q. Yuan, Z.M. Cheng, X.Y. Zhang et al. // Fuel.— 2006.— Vol. 85, № 3.— P. 367–373.
111. Patwardhan P.R. Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics. / P.R. Patwardhan, M.T. Timko, C.A. Class et al. // Energy and Fuels.— 2013.— Vol. 27, № 10.— P. 6108–6117.
112. Kida Y. Combining experiment and theory to elucidate the role of supercritical water in sulfide decomposition. / Y. Kida, C.A. Class, A.J. Concepcion et al. // Physical chemistry chemical physics : PCCP.— 2014.— Vol. 16, № 20.— P. 9220–9228.
113. Ates A. The role of catalyst in supercritical water desulfurization. / A. Ates, G. Azimi, K.H. Choi et al. // Applied Catalysis B: Environmental.— 2014.— Vol. 147.— P. 144–155.

114. Vogelaar B.M. Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurisation and demetallisation of gasoil. / B.M. Vogelaar, M. Makkee, J.A. Moulijn // *Fuel Processing Technology*.– 1999.– Vol. 61, № 3.– P. 265–277.
115. Adschiri T. Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water–gas shift reaction in supercritical water. / T. Adschiri, R. Shibata, T. Sato et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 1998.– Vol. 37, № 7.– P. 2634–2638.
116. Mandal P.C.W. Nickel removal from nickel etioporphyrin (Ni-EP) using supercritical water in the absence of catalyst. / P.C.W. Mandal, M. Sasaki, M. Goto // *Fuel Processing Technology*.– 2012.– Vol. 104.– P. 67–72.
117. Mandal P.C.W. Nickel removal from nickel-5,10,15,20-tetraphenylporphine using supercritical water in absence of catalyst: A basic study. / P.C.W. Mandal, M. Sasaki, M. Goto // *Journal of Hazardous Materials*.– 2011.– Vol. 187, № 1–3.– P. 600–603.
118. Yanik J. Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction. / J. Yanik, M. Yüksel, M. Sağlam et al. // *Fuel*.– 1995.– Vol. 74, № 1.– P. 46–50.
119. Funazukuri T. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene. / T. Funazukuri, S. Yokoi, N. Wakao // *Fuel*.– 1988.– Vol. 67, № 1.– P. 10–14.
120. Olukcu N. Solvent effect on the extraction of Beypazari oil shale. / N. Olukcu, J. Yanik, M. Saglam et al. // *Energy & Fuels*.– 1999.– Vol. 53, № 9.– P. 895–902.
121. Berkowitz N. Extraction of oil sand bitumens with supercritical water. / N. Berkowitz, J. Calderon // *Fuel Processing Technology*.– 1990.– Vol. 25, № 1.– P. 33–44.
122. Meng M. Extraction of Tumuji oil sand with sub- and supercritical water. / M. Meng, H. Hu, Q. Zhang et al. // *Energy & Fuels*.– 2006.– Vol. 20, № 3.– P. 1157–1160.
123. Fedyaeva O.N. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow. / O.N. Fedyaeva, A. V. Shatrova, A.A. Vostrikov // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2014.– Vol. 95.– P. 437–443.
124. Morimoto M. Bitumen cracking in supercritical water upflow. / M. Morimoto, Y. Sugimoto, S. Sato et al. // *Energy and Fuels*.– 2014.– Vol. 28, № 2.– P. 858–861.
125. T. Sato, S. Mori, M. Watanabe, M. Sasaki, N. Itoh. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water. / T. Sato, S. Mori, M. Watanabe, M. Sasaki, N. Itoh // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2010.– Vol. 55, № 1.– P. 232–240.



126. Hosseinpour M. Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: Suppression of coke deposition over catalyst. / M. Hosseinpour, S.J. Ahmadi, S. Fatemi // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2015.– Vol. 100.– P. 70–78.
127. Dejhosseini M. Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water. / M. Dejhosseini, T. Aida, M. Watanabe et al. // *Energy and Fuels*.– 2013.– Vol. 27, № 8.– P. 4624–4631.
128. Jian C. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source. / C. Jian, L. Yihong, L. Yunhua et al. // *Petroleum Science and Technology*.– 2005.– Vol. 23, № 11–12.– P. 1453–1462.
129. Hosseinpour M. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron(III) oxide nanocatalyst. / M. Hosseinpour, S. Fatemi, S.J. Ahmadi // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2016.– Vol. 110.– P. 75–82.
130. Savage P.E. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. / P.E. Savage // *Journal of Supercritical Fluids*.– 2009.– Vol. 47, № 3.– P. 407–414.
131. Nhieu P. Role of water and fine solids in onset of coke formation during bitumen cracking. / P. Nhieu, Q. Liu, M.R. Gray // *Fuel*.– 2016.– Vol. 166.– P. 152–156.
132. Мироненко О.О. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии Мо-содержащего дисперсного катализатора. / О.О. Мироненко, Г.А. Соснин, П.М. Елецкий и др. // *Наногетерогенный Катализ*.– 2017.– Т. 2, № 1.– С. 74–87.
133. Елецкий П.М. Исследование процесса каталитического парового крекинга тяжелой нефти в присутствии дисперсных катализаторов. Часть 2. Изучение влияния концентрации Ni-содержащего катализатора на выход и свойства продуктов. / П.М. Елецкий, О.О. Мироненко, Г.А. Соснин и др. // *Катализ в промышленности*.– 2016.– Т. 16, № 4.– С. 42–50.
134. Khadzhiev S.N. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock. / S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, M.K. Kadieva // *Petroleum Chemistry*.– 2014.– Vol. 54, № 5.– P. 323–346.

135. Lee H.S. ZrO<sub>2</sub> -impregnated red mud as a novel catalyst for steam catalytic cracking of vacuum residue. / H.S. Lee, C. Nguyen-Huy, T.-T. Pham et al. // Fuel.– 2016.– Vol. 165.– P. 462–467.
136. Kondoh H. Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water. / H. Kondoh, Y. Nakasaka, T. Kitaguchi et al. // Fuel Processing Technology.– 2016.– Vol. 145.– P. 96–101.
137. V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov. Method of thermo-catalytically processing high-boiling hydrocarbon fractions. / RU2132356C1– 1999 – Заявка: 98113325/04, 07.07.1998.
138. P. Pereira Almao, G.L. Trujilo, E. Peluso, C. Galarraga, C. Sosa, C. Scott Algara, F. Lopez-Linares, L.A. Crabognani Ortega, N.G. Zerpa Reques. Systems and Methods for Catalytic Steam Cracking of Non-Asphaltene Containing Heavy Hydrocarbons. // US2013/0015100A1– 2013.
139. Marzin R. New residue process increases conversion, produces stable residue in Curacao refinery. / R. Marzin, P. Pereira, M.J. McGrath et al. // Oil and Gas Journal.– 1998.– Vol. 96, № 44.– P. 79–86.
140. Pereira P. Aquaconversion technology offers added value to E. Venezuela synthetic crude oil production. / P. Pereira, C. Flores, H. Zbinden et al. // Oil and Gas Journal.– 2001.– Vol. 99, № 20.– P. 79–85.
141. J. Carrazza, P. Pereira, N. Martinez. Process and catalyst for upgrading heavy hydrocarbon. /US5688395– 1997.
142. P. Pereira, R. Marzin, L. Zacarias, J. Córdova, J. Carrazza, M. Marino. Steam conversion process and catalyst. / US5885441– 1999.
143. Fathi M.M. Catalytic aquaprocessing of arab light vacuum residue via short space times. / M.M. Fathi, P. Pereira-Almao // Energy and Fuels.– 2011.– Vol. 25, № 11.– P. 4867–4877.
144. Cabrales-Navarro F.A. Catalytic steam cracking of a deasphalted vacuum residue using a Ni/K ultradispersed catalyst. / F.A. Cabrales-Navarro, P. Pereira-Almao // Energy and Fuels.– 2017.– Vol. 31, № 3.– P. 3121–3131.
145. Fumoto E. Catalytic cracking of heavy oil over a complex metal oxide catalyst in a steam atmosphere. / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // ACS Symposium Series.– 2012.– Vol. 1092.– P. 75–85.

146. Machín I. Theoretical study of catalytic steam cracking on an asphaltene model molecule. / I. Machín, J.C. De Jesús, G. Rivas et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2005.– Vol. 227, № 1–2.– P. 223–229.
147. Masuda T. Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using  $\text{ZrO}_2$  supporting  $\text{FeOOH}$  catalyst. / T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa et al. // *Chemical Engineering Science*.– 2001.– Vol. 56, № 3.– P. 897–904.
148. Funai S. Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst. / S. Funai, E. Fumoto, T. Tago et al. // *Chemical Engineering Science*.– 2010.– Vol. 65, № 1.– P. 60–65.
149. Fumoto E. Catalytic cracking of heavy oil with iron oxide-based catalysts using hydrogen and oxygen species from steam. / E. Fumoto, Y. Sugimoto, S. Sato et al. // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2015.– Vol. 58, № 5.– P. 329–335.
150. Fumoto E. Production of light oil by oxidative cracking of oil sand bitumen using iron oxide catalysts in a steam atmosphere. / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // *Energy & Fuels*.– 2011.– Vol. 25, № 2.– P. 524–527.
151. Fumoto E. Effect of 1-methylnaphthalene solvent on cracking of oil sand bitumen with iron oxide catalyst in steam atmosphere. / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2010.– Vol. 53, № 4.– P. 260–261.
152. Fumoto E. Desulfurization of heavy oil with iron oxide-based catalysts using steam. / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // *Journal of the Japan Petroleum Institute*.– 2015.– Vol. 58, № 5.– P. 336–340.
153. Kondoh H. Effects of  $\text{H}_2\text{O}$  addition on oil sand bitumen cracking using a  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}_x$  catalyst. / H. Kondoh, N. Hasegawa, T. Yoshikawa et al. // *Energy & Fuels*.– 2016.– Vol. 30, № 12.– P. 10358–10364.
154. Nguyen-Huy C. Amelioration of catalytic activity in steam catalytic cracking of vacuum residue with  $\text{ZrO}_2$ -impregnated macro-mesoporous red mud. / C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // *Fuel*.– 2016.– Vol. 179.– P. 17–24.
155. Nguyen-Huy C. Oxidative cracking of vacuum residue with steam over  $\text{NiK/CeZr--Al}$  catalysts. / C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // *Fuel*.– 2017.– Vol. 192.– P. 149–157.
156. Do L.T.  $\text{NiK/yCexZr}_{1-x}\text{O}_2$ -macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for cracking of vacuum residual oil with steam. / L.T. Do, C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // *Applied Catalysis A: General*.– 2016.– Vol. 525.– P. 23–30.

157. Visaliev M.Y. Recirculation and regeneration of molybdenum-containing ultradispersed catalysts in the hydroconversion processes of carbon-containing raw materials: a review. / M.Y. Visaliev, K.M. Kadiev, L.A. Zekel' et al. // Solid Fuel Chemistry.– 2018.– Vol. 52, № 5.– P. 313–319.
158. Zeng L. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part II : Separation and purification. / L. Zeng, C.Y. Cheng // Hydrometallurgy.– 2009.– Vol. 98, № 1–2.– P. 10–20.
159. Кричко А.А. Сульфидно-молибденовый катализатор ожижения угля. / А.А. Кричко, М.Я. Шпирт, М.П. Глазунов и др. // Химия твердого топлива.– 1988.– № 5.– С. 62–66.
160. Зекель Л.А. Применение соединений молибдена в качестве катализаторов ожижения углей / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива.– 1989.– №3.– С. 61–66.
161. Zeng L. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I: Metallurgical processes. / L. Zeng, C.Y. Cheng // Hydrometallurgy.– 2009.– Vol. 98, № 1–2.– P. 1–9.
162. B.E. Abulnaga, J. Guitian, S.O. Lindsay Process for recovering ultrafine solids from a hydrocarbon liquid. / № US 7955497.– 2011.
163. B.E. Abulnaga, J. Guitian, S.O. Lindsay Process for recovering ultrafine solids from a hydrocarbon liquid. / № US 7674369– 2010.
164. C.A. Powers, D.H. Mohr, B.E. Reynolds, J.L. Guitian Conversion of fine catalyst into coke-like material. / № US 7737068.– 2010.
165. Г.Б. Манелис, Д.Б. Лемперт, С.В. Глазов, Е.А. Салганский, Х.М. Кадиев, М.Я. Шпирт, М.Я. Висалиев, Л.А. Зекель. Способ регенерации молибденсодержащего катализатора гидроконверсии. / Заявка: RU2014119526/04 – 2014
166. W. Lianyong. A novel self-heated roasting technology for molybdenum concentrate. / W. Lianyong // Rare Metal Materials and Engineering.– 2015.– Vol. 44, № 11.– P. 2618–2622.
167. Богомолов А.И. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие). / А.И. Богомолов, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцева. Л.:Недра– 1984.– 431 с.

168. Висалиев М.Я. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена. / М.Я. Висалиев, М.Я. Шпирт, Х.М. Кадиев и др. // Химия твердого топлива.– 2012.– Т. 2.– С. 32–39.
169. Scherrer P. Nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften zu göttingen. / P. Scherrer // Mathematisch-Physikalische Klasse.– 1918.– P. 98–100.
170. Chernyshov A.A. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results. / A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.– 2009.– Vol. 603, № 1–2.– P. 95–98.
171. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. / M. Newville // Journal of Synchrotron Radiation.– 2001.– Vol. 8, № 2.– P. 96–100.
172. Кадиев Х.М. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума. / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Х. Кадиева // Нефтехимия.– 2013.– Т. 53, № 5.– С. 337–348.
173. Петрищев А.С. Термодинамика испарения оксидных соединений молибдена применительно к технологии производства молибденового концентрата. / А.С. Петрищев, С.М. Григорьев // Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета.– 2011.– Т. 34.– С. 149–157.
174. Schuh K. Systematic study on the influence of the morphology of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> in the selective oxidation of propylene. / K. Schuh, W. Kleist, M. Høj et al. // Journal of Solid State Chemistry.– 2015.– Vol. 228.– P. 42–52.
175. Mann R.S. Kinetics of the vapor-phase oxidation of methyl alcohol on manganese dioxide-molybdenum trioxide catalyst. / R.S. Mann, K.W. Hahn // Journal of Catalysis.– 1969.– Vol. 15, № 4.– P. 329–341.
176. Сонгина. О.А. Редкие металлы. / О.А. Сонгина – 2-е изд. исп. – М: "Металлургия", 1964.– 569 с.
177. Зеликман А.Н. Metallurgy редких металлов. / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – 2-е изд. исп. – М: "Металлургия", 1991.– 432 с.