

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии нефти  
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Уразов Хошим Хошимович

**Особенности превращений компонентов тяжелых нефтей при крекинге в  
присутствии никель- и кобальтсодержащих катализаторов**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
канд. хим. наук Свириденко Н.Н.

Томск – 2025

## Оглавление

1. Литературный обзор .....	8
1.1. Общие сведения о тяжелых нефтях .....	8
1.2. Смолы и асфальтены .....	9
1.3. Процессы переработки тяжелых нефтей .....	14
1.3.1. Термические процессы.....	14
1.3.2. Каталитические процессы .....	17
1.3.2.1. Каталитический крекинг .....	18
1.3.2.2. Гидрогенизационные процессы.....	22
1.4. Разрабатываемые способы переработки тяжелых нефтей.....	29
2. Объекты и методы исследования .....	32
2.1. Объекты исследования .....	32
2.2. Предшественники катализаторов, образующихся in-situ. Синтез катализаторов..	35
2.3. Методика проведения крекинга нефтей .....	36
2.4. Физико-химические методы исследования .....	37
3. Результаты и обсуждение .....	40
3.1. Влияние соединений никеля и кобальта на состав продуктов крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения.....	40
3.1.1. Крекинг тяжелой нефти в присутствии твердофазных предшественников ....	40
3.1.2. Крекинг в присутствии предварительно растворенных предшественников катализаторов .....	50
3.1.3. Крекинг тяжелой нефти в присутствии бикомпонентных катализаторов .....	65
3.1.4. Изменение углеводородного состава масел и бензиновых фракций после каталитического крекинга зюзеевской нефти .....	69
3.1.5. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга ЗН .....	71
3.2. Влияние соединений никеля и кобальта на состав продукта крекинга АН.....	77
3.2.1. Крекинг в присутствии нитратов никеля (II) и кобальта (II) .....	77
3.2.2. Крекинг в присутствии бикомпонентных предшественников катализаторов .....	87
3.2.3. Изменение углеводородного состава масел и бензиновых фракций после каталитического крекинга зюзеевской нефти .....	90
3.2.4. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга АН .....	92
3.2.5. Исследование влияния синтезированных сульфидов никеля и кобальта на состав продуктов крекинга АН .....	98

3.2.6. Регенерация предшественника катализатора.....	103
Выводы .....	105
Список сокращений.....	107
Список литературы.....	108

## ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть является доминирующим источником первичной энергии и сырьем для нефтехимической промышленности. По прогнозам, среднесуточное потребление нефти к 2040 году увеличится до 109,4 млн. баррелей. Данная тенденция может привести к истощению запасов легких и средних нефтей и способствовать переходу нефтеперерабатывающих заводов на тяжелую и сверхтяжелую нефти [1, 2]. По разным оценкам на долю тяжелого нефтяного сырья приходится 70-80 % разведанных запасов нефтей, в частности на территории Российской Федерации превышают запасы средних и легких нефтей в 3-4 раза.

Тяжелые и сверхтяжёлые нефти отличаются высокими показателями плотности и вязкости, что обусловлено содержанием большого количества смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) [3, 4]. Принимая во внимание специфику состава и строения САВ, их наличие оказывает воздействие на стабильность нефтяной системы и, как следствие, на процессы добычи, транспортировки и переработки тяжелого сырья [5, 6]. В частности, САВ способны к адсорбции на активных центрах катализаторов и образованию коксоподобных продуктов, что приводит к снижению выхода ценных продуктов и ограничивает конверсию тяжелой нефти [3, 7, 8]. В связи с этим исследование состава и структуры САВ, а также их взаимодействия друг с другом является ключевой задачей создания новых способов переработки тяжелого углеводородного сырья в переработку и получения из него продуктов более высокого качества.

Вследствие ограниченности применения термических и гидрогенизационных процессов для получения нефтепродуктов из тяжелых нефтей нерентабельно из-за быстрой дезактивации катализаторов и потребления большого количества водорода [9, 10, 11]. В последнее время крекинг тяжелых нефтей в присутствии дисперсных катализаторов, образующихся *in situ*, рассматривается альтернативным методом конверсии такого сырья, вследствие простоты получения активной формы катализатора и низкой себестоимости прекурсоров [12]. В качестве перспективных катализаторов рассматриваются соединения переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mo и другие), в частности сульфиды никеля и кобальта. В литературе отмечено, что сульфиды металлов участвуют в процессе перераспределения водорода и селективном воздействии на лабильные связи C–C в длинноцепочечных углеводородах, C–S, C–N и C–O, которые в последствии легко разрушаются. [13, 14, 15]. Однако высокая поверхностная энергия дисперсного катализатора в совокупности с большой удельной площадью поверхности приводит к потере его агрегативной устойчивости и агломерации, что способствует образованию продуктов уплотнения и снижению конверсии сырья. Это указывает на необходимость

проведения исследований по установлению влияния условий крекинга и способа введения предшественника катализатора на его устойчивость к агломерации для получения максимального выхода топливных фракций при переработке.

**Цель** диссертационной работы заключается в установлении основных зависимостей превращения высокомолекулярных компонентов высокосернистых тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии сульфидов Ni и Co, образующихся *in situ*.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияние природы растворителя и количества предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов крекинга тяжелых нефтей на выход целевых и побочных продуктов.

2. Определить фазовый состав активной формы катализаторов, образующихся *in situ*, в процессе крекинга тяжелых нефтей и оценить их влияние на трансформацию компонентов.

3. Выявить направленность и глубину превращения углеводородов, смол и асфальтенов при крекинге тяжелых нефтей в присутствии каталитических систем на основе синтезированных *in situ* и *ex situ* сульфидов никеля и кобальта.

4. Осуществить подбор условий регенерации Ni- и Co-содержащих катализаторов, аккумулированных в коксе каталитического крекинга тяжелой нефти.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние количества и природы растворителя предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов на состав продуктов крекинга тяжелых нефтей.

2. Влияние условий формирования Ni- и Co-содержащих катализаторов на выход светлых фракций и количество смолисто-асфальтеновых веществ в процессе каталитического крекинга тяжелых нефтей.

3. Изменение структурно-групповых параметров смол и асфальтенов, углеводородного состава жидких продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей в присутствии образующегося *in situ* Ni-содержащего катализатора.

**Научная новизна** работы заключается в том, что **впервые**:

- установлены закономерности каталитических превращений масел, смол и асфальтенов тяжелых нефтей при крекинге в присутствии Ni- и Co-содержащих катализаторов, образующихся *in situ*;

- показано влияние химической природы растворителя, используемого для приготовления растворов прекурсоров Ni- и Co-содержащих катализаторов на выход и состав продуктов каталитического крекинга;

- установлено образование каталитически активной фазы сульфида никеля ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) при взаимодействии оксида никеля с серосодержащими фрагментами смол и асфальтенов при выходе на температурный режим в процессе крекинга тяжелой нефти.

**Практическая значимость работы.** Предложен прекурсор катализатора на основе нитрата никеля, растворенного в ацетоне, позволяющий селективно превращать высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей в ценные продукты. Изучено влияние типа и количества предшественников катализаторов, образующихся *in situ*, на состав продуктов крекинга тяжелых высоковязких нефтей. Полученные результаты диссертационной работы могут послужить основой для создания новых или модернизации существующих способов переработки тяжелых нефтей с целью увеличения выхода светлых фракций за счет деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Практическая значимость работы подтверждается патентами на изобретения № 2773141 от 30.05.2022 г. и № 2819895 от 28.05.2024 г.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа на сертифицированном оборудовании. Достоверность результатов каталитических исследований обеспечена выполнением параллельных серий экспериментов.

**Апробация работы.** доложены и обсуждены на: XXV Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2021 г), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021 г), IX Международной научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2021 г), XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2022 г), XII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2022 г), Международной научно-практической конференции «Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации-2022» (Астрахань, 2022 г), VII Всероссийской молодежной школо-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2023 г), Научной школе молодых ученых «Каталитическое облагораживание тяжелой нефти III» (Казань, 2023 г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 2 статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России, 7 статей в журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science и/или Scopus, материалы и тезисы 7 докладов на международных и российских конференциях и 2 патента РФ.

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели и задач диссертационной работы, выборе физико-химических методов исследования, непосредственном синтезе катализаторов гидротермальным методом (сульфиды никеля и кобальта), подготовке и проведении крекинга тяжелых нефтей в присутствии предшественников катализаторов, образующихся *in situ*, выделению и разделению продуктов облагораживания тяжелого углеводородного сырья, в интерпретации и обработке результатов анализа вещественного, фракционного и элементного составов, ИК- и ПМР-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии и порошковой рентгеновской дифрактометрии. Автор участвовал в обсуждении результатов, написании статей и тезисов по теме исследования и принимал участие в научных конференциях.

## 1. Литературный обзор

Нефть в различных формах известна человечеству на протяжении многих тысячелетий. Применение углеводородного сырья до второй технологической революции было ограничено, ввиду отсутствия конечных потребителей или соответствующих технологий [3,4]. Развитие нефтехимической отрасли и повсеместное внедрение транспортных средств с двигателем внутреннего сгорания многократно увеличили потребность в добыче и переработке большего количества нефти. Ежегодно увеличивающийся спрос на углеводородное сырье способствует истощению запасов легко перерабатываемой нефти, и вовлечению альтернативных источников, в качестве которых рассматривают тяжелые нефти [4].

### 1.1. Общие сведения о тяжелых нефтях

Тяжелая нефть наряду с битуминозными песками и горючими сланцами являются нетрадиционным углеводородным сырьём. Наиболее широко используемая классификация нефтей основана на плотности API (American Petroleum Institute, Американский институт нефти) [16]. Согласно литературным данным тяжелой нефтью считается сырая нефть с плотностью API в диапазоне 10-22,2 ° [17, 18, 19, 20]. Большая часть залежей тяжелой нефти возникли как традиционные, образовавшиеся в глубоких пластах, но мигрировавшие в приповерхностные области, где они были подвержены биодеградации и выветриванию легких углеводородов [3]. К основным характеристикам тяжелых нефтей, помимо вязкости (100-10000 сП) и плотности, стоит отнести большое количество смол и асфальтенов, высокое содержание серы, повышенный уровень примесей металлов и гетероатомов, а также низкое атомное соотношение Н/С [21]. Несмотря на это, тяжелая нефть является перспективным сырьём ввиду постепенного истощения запасов легких нефтей [22].

Значительными запасами тяжелого углеводородного сырья обладают следующие страны: Канада, Венесуэла, США, Мексика, Бразилия, Россия, Индонезия, Китай, Колумбия, Эквадор, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия, Чад и Ангола. Крупнейшими месторождениями тяжелых нефтей являются супергиганты Al-Burqān в Кувейте, Kirkuk в Ираке, Abū Sa‘fah в Саудовской Аравии, Bolivar Coastal и Ориноко в Венесуэле, Атабаска, Колд-Лейк и Пис-Ривер в Канаде [23]. Несмотря на огромный ресурсный потенциал, объемы добычи такого сырья остаются на низком уровне. Согласно данным мирового энергетического агентства в 2022 году, количество извлекаемой тяжелой нефти составило менее 4 млн баррелей в сутки, 95 % из которых приходится на Канаду. Разведанные запасы тяжелой высоковязкой нефти на территории Российской Федерации оцениваются в 6–7 млрд т, большая часть которых сосредоточена в Волго-Уральском и Западно-Сибирском



нефтегазоносном бассейне. Однако доля тяжелой нефти не превышает 23% от общего объема добычи нефти в РФ [24].

Разработка и добыча сырой нефти включает три стадии:

- первичную, где вытеснение нефти на поверхность происходит за счет давления в пласте;
- вторичную, включающую применение глубинных насосов и закачки газа или воды в сам пласт;
- третичную (методы увеличения нефтеотдачи, enhanced oil recovery), которая осуществляется путем введения дополнительного тепла в пласт для снижения вязкости (жидкой нефти) и улучшения ее текучести.

Высокая вязкость тяжелой нефти делает затруднительным максимальное извлечение сырья из пласта с применением традиционных способов первичной и вторичной добычи. Для достижения высокого коэффициента извлечения нефти (КИН) рассматривают метод повышенной нефтеотдачи пласта (EOR). Существует три основных направления EOR:

- смешивающее вытеснение, которое включает закачку жидкости в пласт аналогично заводнению;
- химическое заводнение, которое включает закачку таких химикатов, как полимер, поверхностно-активные вещества и щелочные соединения, для уменьшения межфазного натяжения и повышения эффективности вытеснения;
- термические методы, заключающаяся в подаче тепла в пласт, повышении качества нефти и уменьшении ее вязкости.

Перспективными являются методы парогравитационного дренажа (Steam Assisted Gravity Drainage) и внутрипластового горения с вертикальной воздухонагнетательной скважиной и горизонтальной добывающей (in-situ combustion processes по технологии Toe-to-Heel Air Injection (THAI)), в которых извлечение достигало до 70% и 80%, соответственно [4, 25, 26]. Однако, по данным МЭА (Мирового энергетического агентства), в настоящее время на долю EOR приходится лишь 2% мировых поставок нефти [27].

При добыче тяжелой нефти с использованием технологий EOR наблюдается снижение вязкости и плотности. Однако количество смол и асфальтенов снижается незначительно, что приводит к негативным последствиям при последующей транспортировке и переработке такого сырья за счет образования асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) и кокса [4, 28, 29].

## 1.2. Смолы и асфальтены

Смолы и асфальтены являются высокомолекулярными соединениями, молекулы которых состоят преимущественно из нафтеноароматических и гетероциклических

структур с периферийными алкильными заместителями [5]. Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в тяжелых нефтях может достигать 50 % мас. [6, 30, 31]. Учитывая особенности состава и структуры смолисто-асфальтеновых веществ, их присутствие оказывает влияние на стабильность нефтяной системы и как следствие на добычу, транспортировку и переработку тяжелого сырья [7, 8].

Смолы представляют из себя высоковязкие вещества черного цвета, которые растворимы в легких алканах, таких как пентан и гептан, но нерастворимы в жидком пропане [32, 33]. В зависимости от нефти, содержание углерода и водорода в молекулах смол варьируется в диапазоне –  $85 \pm 3$  % и  $10,5 \pm 1$  % мас. соответственно. Атомное соотношение Н/С меняется в интервале 1,2–1,7. Массовая доля азота, серы и кислорода варьируется в диапазоне 0,2-0,5, 0,4-5,1 и 1-10 % мас., соответственно [5]. Сера в смолах находится в виде сульфидных мостиков, меркаптановых и тиофеновых фрагментов. Установлено, что азот в молекулах смол присутствует преимущественно в составе азотоорганических оснований (пиридина и его гомологов) и металлопорфириновых комплексов. Кислород представлен в виде карбоновых кислот, фуранов, фенолов, простых и сложных эфиров [34]. Усредненная молекула смол представляет из себя полициклические нафтеноароматические структуры с периферийными алкильными заместителями (связанных через связи С–С, С–О и С–S), где количество колец зависит от природы нефти, и средней молекулярной массой от  $\approx 615$  до 1035 а.е.м. (рисунок 1.1). Присутствие смол в нефтях способствует поддержанию её устойчивости, как коллоидной системы, вследствие диспергирования асфальтенов за счет мицеллообразования [35, 36].

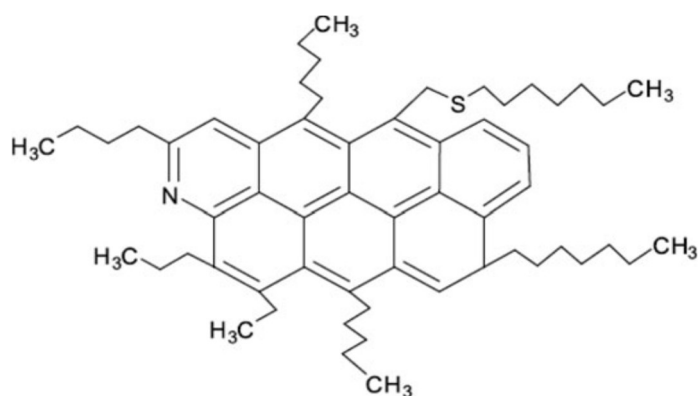


Рисунок 1.1 – Усредненная молекула смол [37]

Асфальтены – это наиболее полярные и поверхностно-активные соединения нефти темно-бурого или черного цвета со средней плотностью 1,1-1,3 г/см<sup>3</sup>, содержание которых может достигать 20 % мас [32, 37]. Несмотря на огромное влияние асфальтеновых компонентов на физико-химические свойства нефти, общего определения, однозначно характеризующее особенности их состава и структуры, нет. Классификация асфальтенов

как отдельного класса веществ в большей степени основано на их растворимости в толуоле/бензоле/хлороформе, и седиментации в н-пентане/н-гексане/н-гептане [38, 39].

Асфальтены являются высокомолекулярными компонентами нефти, в составе которых имеется большое количество гетероатомов. Содержание углерода и водорода в зависимости от природы нефти составляет –  $82 \pm 3$  % и  $8,1 \pm 0,7$  % мас. соответственно. Относительное атомное соотношение Н/С меняется в интервале 0,5–1,2. Содержание кислорода, серы и азота меняется в диапазоне от 0,3 % до 4,9 %, от 0,3 % до 10,3 % и от 0,6 % до 3,3 %, соответственно [40, 41]. Кроме того, асфальтены могут содержать до 0,15 % ванадия и до 4,4 % мас. никеля, а также следовые количества тяжелых металлов, таких как медь, цинк, титан и др. [42, 43]. Усредненная молекула асфальтенов состоит из 4-20 конденсированных или соединенных алкильными заместителями нафтеноароматических и гетероциклических колец с молекулярной массой от 700 до 10000 г/моль [37, 41].

Особая структура асфальтенов, состоящая из конденсированных ароматических колец, алифатических боковых цепей и гетероатомов, является основной причиной ряда проблем в нефтяной промышленности, поскольку делает их склонными к самоагрегации и осаждению [44, 45]. Осложнения, связанные со стабильностью асфальтенов, затрагивают всю производственную цепочку, начиная с добычи нефти, где они могут снизить нефтеотдачу из-за изменения смачиваемости пласта и закупорки пор. При переработке тяжелого сырья асфальтены способны к образованию отложений на нефтеперерабатывающем оборудовании и образованию кокса вследствие конденсации полиароматических ядер, образующихся при деалкилировании асфальтенов [9, 10]. Для нивелирования негативных эффектов при использовании сырья с большим количеством асфальтенов первостепенное значение имеет изучение механизма их агрегации.

На сегодняшний день в литературе описываются два типа строения асфальтенов известные как «архипелаг» и «континент» (рисунок 1.2). Асфальтены типа «континент» состоят из массивного конденсированного ароматического ядра с алкильными заместителями, ориентированными наружу. Модель «архипелаг» подразумевает наличие нескольких конденсированных ароматических структур, соединенных между собой за счет алкильных заместителей [46, 47]. Согласно литературным данным [48, 49, 50], возможно одновременное существование асфальтенов разной модели в сырье. Однако доминирующими являются асфальтены типа «континент», что было подтверждено результатами исследований газофазного мономолекулярного разложения асфальтенов, проведенных группой Маршалла [51]. Это утверждение легло в основу теории структурной организации асфальтенов по Йену-Маллинзу [52].

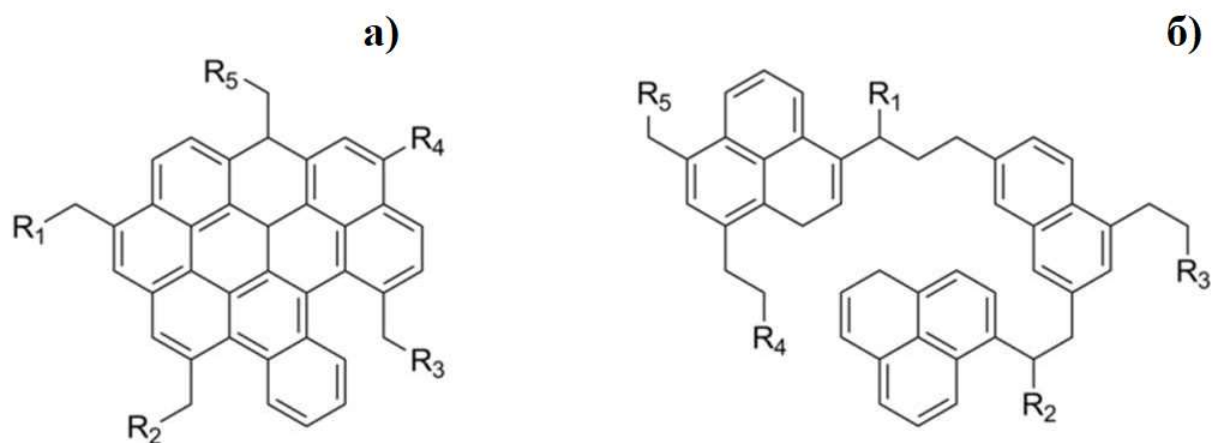


Рисунок 1.2 – Модель строения молекул асфальтенов типа «континент» (а) и «архипелаг» (б)

Согласно модели Йена-Маллинза, на первом этапе от 6 до 10 молекул асфальтенов образуют агрегаты размером 2–3 нм за счет самоагрегации в результате  $\pi$ - $\pi$  межмолекулярных взаимодействий между ароматическими ядрами соседних молекул (рисунок 1.3). На второй стадии посредством Ван-дер-Ваальсовых сил происходит самоассоциация соответствующих агрегатов с образованием кластеров размером 5–10 нм. Затем эти кластеры подвергаются самосборке и впоследствии образуют флокуляты (рисунок 1.4) [53, 54, 55]. В результате, изменение параметров процесса, например, давления и температуры, и присутствие нафтеноароматических и гетероциклических фрагментов в структуре асфальтенов, способных к образованию межмолекулярных взаимодействий, может привести к осаждению асфальтенов [46].

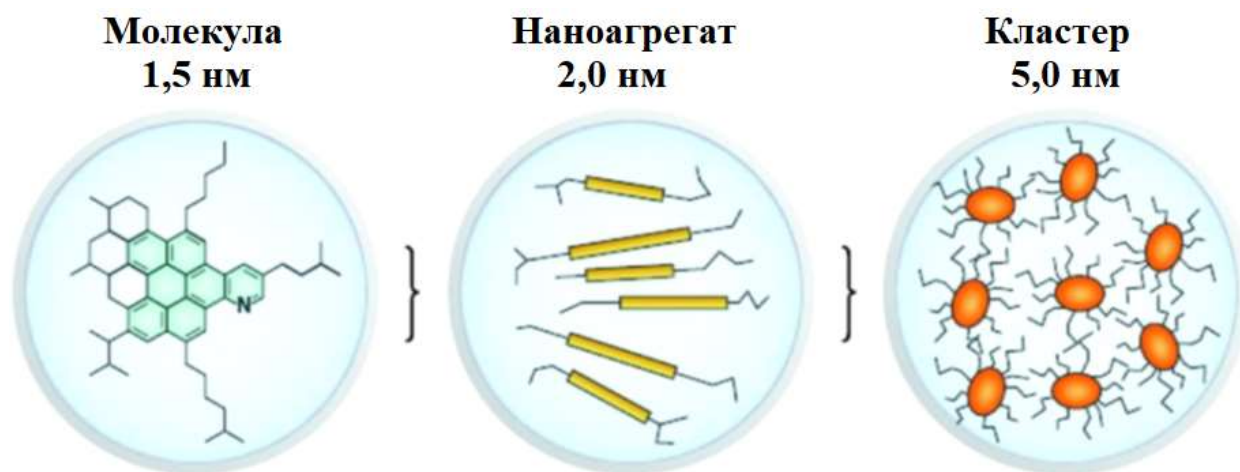


Рисунок 1.3 – Агрегации асфальтенов по модели Йена-Маллинза [56]

Немаловажную роль в поддержании агрегативной устойчивости асфальтенов играет их взаимодействие со смолами в рамках мицеллярной модели. Согласно этой теории, структурная организация асфальтенов в нефти рассматривается как коллоидная система с мицеллами, диспергированными в углеводородной среде. Эти мицеллы представляют

собой молекулярные агрегаты тяжелых асфальтенов, которые пептизированы молекулами смол [57]. Движущей силой образования мицелл из асфальтенов и смол являются силы притяжения их ароматических плоскостей. Как отмечалось выше, в состав смол входят как полярные гетероатомные (O, S, N) фрагменты, так и неполярные алкильные группы различной длины. Взаимодействие смол с асфальтенами может быть результатом притяжения этих групп за счет водородных связей через гетероатомы или диполь-дипольных взаимодействий из-за высокой полярности молекул. Алкильные группы молекул смол обеспечивают плавный переход от полярной части асфальтенов к неполярным компонентам, что приводит к:

- предотвращению процесса агрегации;
- стабилизации молекулы асфальтенов, действуя как диспергирующий агент.

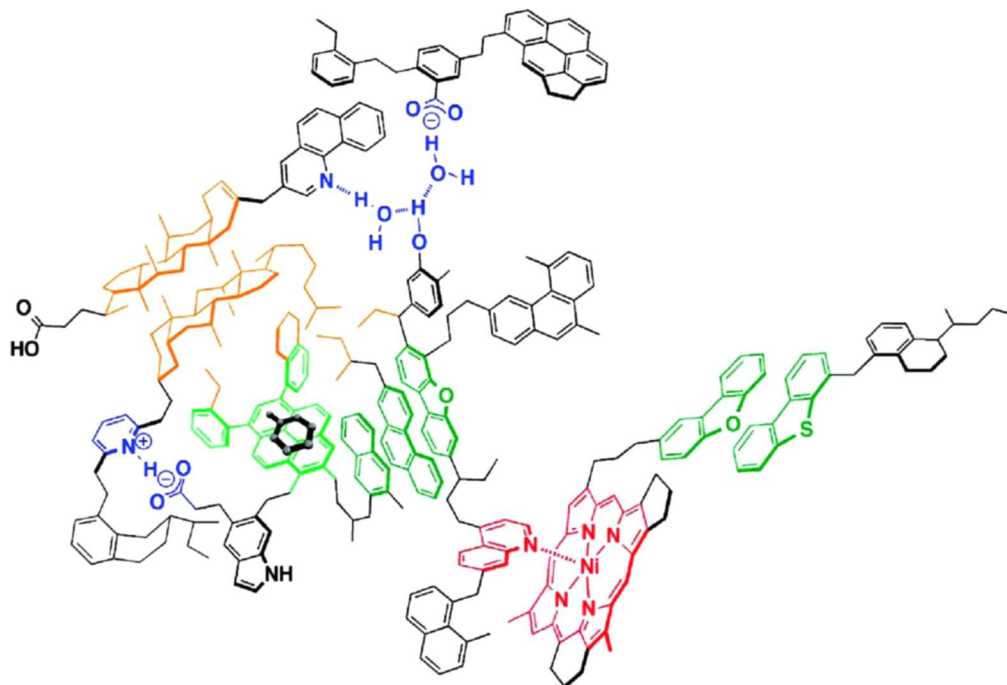


Рисунок 1.4 – Предлагаемая супрамолекулярная сборка асфальтенов [9]

(механизмы ассоциации показаны разными цветами: кислотно-основные взаимодействия и водородные связи (синий), координационный комплекс металла (красный), показывает гидрофобный карман (оранжевый),  $\pi$ - $\pi$  стэкинг (зеленый))

Теоретические расчеты показали, что при взаимодействии смол с асфальтенами происходит сочетание электростатического и дисперсионного эффектов, что позволяет предположить взаимодействие  $\sigma$ - или  $\pi$ -орбиталей смол с  $\pi$ -связями асфальтенов [5].

Таким образом, проведя анализ литературных данных, можно сделать вывод о том, что как присутствие САВ, так и их количество негативно влияет на добычу, транспортировку и переработку тяжелых нефтей. Проблемы обусловлены особенностями состава и строения высокомолекулярных компонентов нефти, которые способны приводить

к низким объемам добычи сырья, выводу из строя оборудования на нефтеперерабатывающих заводах и образованию большого количества нефтяного кокса. Вследствие чего, изучение состава и структуры смолисто-асфальтеновых веществ, а также их взаимного влияния, является важнейшей задачей для большего вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья и получения из него более качественных продуктов.

### **1.3. Процессы переработки тяжелых нефтей**

Главной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является получение максимального количества ценных нефтепродуктов в условиях ужесточения экологических стандартов и перехода на тяжелое углеводородное сырье. Традиционные методы переработки нефтей основаны на технологиях удаления углерода (термические и термокаталитические) и/или добавления водорода (гидрогенизационные). Температурный диапазон большинства процессов переработки тяжелых нефтей варьируется от 250 °С до 500-550 °С, что позволяет увеличивать выход легких фракций за счет разрыва связей С-С, С-S и С-О в высокомолекулярных компонентах нефти.

#### **1.3.1. Термические процессы**

Термические процессы являются первыми методами конверсии нефтяного сырья, составляющие около 64% мировых мощностей переработки остатков. Популярность получения нефтепродуктов в ходе термической обработки обусловлена их более низкими капитальными и эксплуатационными затратами, а также меньшими требованиями к качеству сырья по сравнению с процессами гидроконверсии. Качество продуктов, получаемых после термических процессов, зависит в первую очередь от свойств сырья (содержание насыщенных соединений, ароматических соединений и асфальтенов) и в меньшей степени от условий процесса и технологии переработки [58].

Среди термических процессов конверсии нефтяного сырья выделяют три основных метода: термический крекинг, висбрекинг, коксование. Термический крекинг (ТК) – это процесс переработки нефти и ее фракций с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов при 450–540 °С и давления 0,6-7 МПа [46]. В качестве сырья для термического крекинга выступают: легкие и тяжелые газойли, мазуты, гудроны и тяжелые дистилляты вторичного происхождения, получаемые при коксовании и каталитическом крекинге. Установки термического крекинга представляют из себя двухпечные системы, где в первой печи конверсия сырья происходит при невысоких температурах, а во второй – жесткий крекинг более термостойких дистиллятных рециркулируемых фракций, что приводит к получению необходимой глубины ароматизации дистиллятного сырья [59].

## Висбрекинг

Большое время пребывания (15-60 минут) сырья в реакторах ТК способно приводить к снижению выхода легких дистиллятов при высоких температурах, что обусловлено склонностью асфальтенов к агломерации и образованию продуктов уплотнения [60]. В связи с этим для переработки тяжелого углеводородного сырья широкое применение получил висбрекинг. Процесс висбрекинга рассматривается как разновидность термического крекинга, способствующего снижению вязкостных характеристик тяжелых дистиллятов без значительной конверсии в легкие продукты [46, 61]. Сырье для висбрекинга отличается низким атомным соотношением Н/С (1-1,8) и высокими показателями содержания гетероатомов вследствие присутствия в нем большого количества асфальтенов (0,6-16 % мас.). Главным отличием висбрекинга от термического крекинга является отсутствие рециркуляции, что предотвращает чрезмерное коксование нагревателя.

Существует две технологические схемы висбрекинга реализуемые в промышленности (рисунок 1.5):

– быстрый нагрев тяжелой фракции в печи до 480–500 °С (продолжительность крекинга 2-5 минут) с последующим резким охлаждением реакционной массы, выходящей из печи (печной висбрекинг);

– нагрев гудрона в печи до умеренных температур (450–460 °С) с последующим выдерживанием реакционной массы в выносной реакционной камере (soaker-камера) в 10-25 минут [62, 63].

Выходы продуктов и их качество практически не зависят от конфигурации висбрекинга при соответствующих условиях проведения процесса. Однако висбрекинг с использованием soaker-камер считается перспективным направлением, позволяющим обеспечить наибольшее снижение вязкости сырья, избежав быстрого закоксовывания аппаратуры и сокращением срока эксплуатации установки [63].

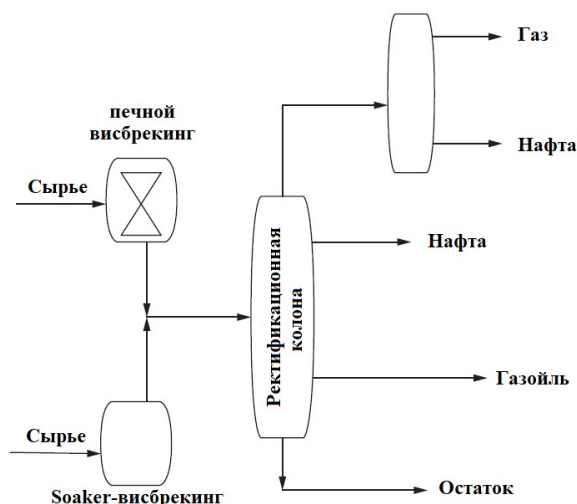


Рисунок 1.5 – Общее представление установки висбрекинга

Переработка нефтяного сырья висбрекингом направлена в первую очередь на снижение её вязкости. Как правило конверсия тяжелых дистиллятов варьируется в диапазоне 5–10%, что является достаточным для снижения вязкости в пять раз [64]. При этом в процессе висбрекинга необходимо тщательно контролировать температуру и время крекинга для предотвращения отделения асфальтенов от основной массы продуктов облагораживания. Поддержание дисперсного состояния асфальтенов происходит поверхностно-активными веществами (ПАВ) — пептизаторами, которые присутствуют в сырье (смолы и углеводороды). При работе с тяжелыми нефтями, где содержание асфальтенов может достигать 33 % мас., и их остатками возникает необходимость использования гидрогенизационных процессов для получения высококачественных продуктов.

С целью подавления вторичных реакций, приводящих к образованию продуктов уплотнения, и достижения большей степени конверсии тяжелого сырья, является гидровисбрекинг. В этом процессе сырье подвергается термическому разложению под давлением водорода с получением легких жидких продуктов, газа и котельного топлива с пониженным содержанием серы [65, 66].

Некаталитический гидровисбрекинг имеет общие черты как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом. Процесс происходит без катализатора, но с рециркуляцией водородсодержащего газа (водорода). Значения температуры и времени контакта при этом близки к тем, что используются в гидрокрекинге. Глубина превращения сырья при гидровисбрекинге может достигать 90 %, а степень обессеривания – 50 %. Технологическая схема процесса похожа на схему обычного висбрекинга, но включает узлы ввода, смешения и сепарации водородсодержащего газа. Присутствие водорода приводит к получению более стабильных продуктов (более низкий порог флокуляции), чем можно получить при прямом висбрекинге. Подавление коксообразования при гидровисбрекинге наблюдается только при высоком давлении, так как это увеличивает растворимость водорода в углеводородном сырье и скорость реакций, протекающих в данном процессе [63].

#### *Коксование*

Остаток, полученный в ходе процесса висбрекинга, может быть отправлен для дальнейшей переработки методом коксования. Коксование — это термический процесс непрерывного преобразования тяжелой нефти, сверхтяжелой нефти и битумного песка в продукты с более низкой температурой кипения. В качестве исходного сырья выступают остатки термического крекинга, атмосферной и вакуумной перегонки. Продуктами коксования являются газы, нефть, мазут, газойль и кокс, и в отличие от висбрекинга,



коксование включает в себя полное термическое преобразование сырья. В настоящее время существуют два типа процессов коксования сырой нефти. Первый тип – это замедленное коксование, которое использует несколько камер коксования для обеспечения непрерывной обработки сырья. Второй тип – коксование в псевдооживленном слое – является полностью непрерывным процессом, при котором коксовый продукт может быть извлечён в виде псевдооживленного твёрдого вещества [67, 68]. Термические процессы конверсии нефтяного сырья, несмотря на простоту и низкие эксплуатационные затраты имеют ряд недостатков:

- низкая эффективность. Термические процессы приводят к образованию большого количества газа и кокса при низком качестве целевых продуктов;
- образование побочных продуктов. При термической переработке нефти в большом количестве образуется газ и кокс, которые могут оказывать негативное влияние на окружающую среду;
- ограниченные возможности. Термические методы не могут обеспечить глубокую переработку нефти и получение высококачественных продуктов;
- высокие энергозатраты. Для проведения термических процессов требуется большое количество энергии, что делает их экономически невыгодными;
- низкий выход светлых нефтепродуктов. Термическая переработка даёт низкий выход светлых нефтепродуктов, таких как бензин, дизельное топливо и керосин, которые являются наиболее востребованными на рынке.

В связи с этими недостатками всё большее внимание уделяется каталитическим методам переработки нефти и нефтепродуктов, которые позволяют получать больше светлых фракций, состав и качество которых можно регулировать в зависимости от условий их эксплуатации и экологических требований.

### **1.3.2. Каталитические процессы**

Применение каталитических способов переработки углеводородного сырья позволяет удовлетворить возросший спрос на нефтепродукты и их ассортимент. Концепция каталитических методов переработки сырья в основном аналогична термическим, но отличается использованием катализатора, теоретически не расходующего в процессе. Использование катализатора позволяет повысить эффективность процесса и качество получаемых продуктов.

При каталитическом облагораживании нефтяного сырья реакции протекают по карбкатионному механизму, тогда как при термической переработке радикально-цепной. Однако существуют утверждения, что в некоторых случаях компоненты сырья подвергаются конверсии до того, как они вступят в контакт с катализатором.

### 1.3.2.1. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – это процесс конверсии углеводородного сырья, осуществляемый обычно при температурах от 485 до 540 °С и давлении до 1 МПа. Сырьем для процесса обычно являются атмосферная и/или вакуумная газойлевая фракция сырой нефти. В некоторых случаях тяжелая нефть, сверхтяжелая нефть и битумный песчаник смешиваются с минимальным количеством газойля для использования в качестве сырья для установок каталитического крекинга. При этом для проведения каталитического крекинга сырье подвергается предварительной обработке (деасфальтизация пропаном, гидроочистка, вакуумная перегонка, управляемое коксование-висбрекинг) для удаления высокомолекулярных нелетучих соединений и металлов, выступающих в качестве каталитических ядов [4].

В зависимости от конфигурации установки выделяют каталитический крекинг с неподвижным слоем (fixed-bed process) и подвижным слоем (moving-bed process) или псевдооживленным слоем (fluid-bed process) [4, 69]. Процесс с неподвижным слоем осуществляется в нескольких реакторах, содержащих несколько слоев гранулированного катализатора различной формы, называемых конвертерами. Пары сырья, находящиеся под давлением и при температуре 450 °С, пропускаются через конвертер, где происходит реакции крекинга. При помощи синхронизированной системы клапанов поток сырья направляется в другой конвертер, а в это время в первом конвертере проводится регенерация катализатора путём осторожного сжигания отложений кокса воздухом в течение 10 минут [70]. Стоит отметить, что конверсия снижается по мере накопления углеродистых отложений на катализаторе. На качество и выход продуктов влияет температура реакционного слоя, перепад которой во время каждого цикла весьма существенен. В связи с этим установки каталитического крекинга с неподвижным слоем в настоящее время обычно заменяются процессами с псевдооживленным слоем [4, 71].

Ввиду очевидных ограничений по мощности и механическим свойствам процесс с неподвижным слоем был заменен процессом с подвижным слоем. Данная технология крекинга позволяет нивелировать негативное влияние металлов (никель, ванадий, медь и железо) на селективность катализатора и качество продуктов. В процессах с движущимся слоем катализатор представляет собой гранулы диаметром 3 мм, которые под действием силы тяжести перетекают из верхней части установки через зону уплотнения в реактор, работающий при давлении 0,07 МПа и температуре 455–495 °С. Затем катализатор проходит через ещё одну уплотнительную зону и противотоком через зону десорбции в регенератор или печь, работающую при давлении близком к атмосферному [4].

Каталитический крекинг с кипящим слоем катализатора (fluid catalytic cracking) является наиболее широко используемым процессом и характеризуется использованием микросферического катализатора, который перемещается через реактор, а схемы потоков могут различаться в зависимости от точной конфигурации реактора. Катализатор при аэрации воздухом или парами углеводородов ведет себя как жидкость и может перемещаться по трубам, что связано с размером его частиц. Поскольку катализатор в реакторе загрязняется коксом, то он непрерывно извлекается из нижней части реактора и поднимается потоком воздуха в генератор, где кокс удаляется путем контролируемого сжигания. Регенерированный катализатор поступает в линию подачи сырья, где его температуры (510 °С) достаточно для испарения свежего сырья до того, как оно достигнет реактора. Таким образом, сырье сначала контактирует с катализатором крекинга в реакторе-подъемнике, то есть трубе, в которой псевдооживленный катализатор и испаренное сырье одновременно движутся вверх, и общее время контакта на этой первой стадии составляет несколько секунд. Высокие температуры, 470-565 °С, используются для уменьшения нежелательных отложений кокса на катализаторе без разрушения бензина реакциями вторичного крекинга. На первой стадии процесс осуществляется при давлении 0,1 МПа, а объемная конверсия варьируется в диапазоне от 20 до 70 %. Второй этап включает крекинг не конвертированного или частично конвертированного газойля, в результате которого общая конверсии составляет 50 – 80 % [4, 72].

#### *Катализаторы крекинга*

На сегодняшний день лидирующую позицию среди катализаторов крекинга занимают цеолитсодержащие материалы, которые состоят из: матрицы на основе оксида алюминия, природной глины, аморфного алюмосиликата и цеолита типа Y в качестве активного компонента, а также ряда добавок, которые повышают активность катализатора и его устойчивость к дезактивации [73]. Катализаторы являются пористыми материалами с высокой адсорбционной ёмкостью, и на их эффективность оказывает влияние способ приготовления. Два идентичных по составу катализатора могут иметь отличную текстуру и морфологию, что способствует к проявлению разной активности, селективности и реакции на яды. Активность катализаторов напрямую связана с общим количеством активных (кислотных) центров на единицу его веса, а также с кислотной силой этих центров. Различия в активности и кислотности регулируют глубину и направленность вторичных реакций, а также качество получаемых продуктов [4].

Введение добавок в состав катализатора влияет на его физико-химические свойства, и как следствие на показатели процесса. Так в работе [74] было продемонстрировано, что модифицирование Y-цеолита редкоземельными элементами и фосфором, приводит к

образованию большего количества сильных и средних кислотных центров, обеспечивающих повышение выхода бензина до 46 % мас. при крекинге смеси 70% вакуумного газойля и 30% остатков вакуумной перегонки. С целью снижения выбросов монооксида углерода, используются Cu, Cr, V, Pt, Mn, Ti, Fe, Bi, Sn (предпочтительно Pt) – содержащие промоторы, способствующие дожигу CO до CO<sub>2</sub> [75].

#### *Процессы переработки тяжелого сырья*

Классический каталитический крекинг с кипящим слоем имеет ограничение в переработке нефтяных остатков, поэтому в последнее время стали появляться новые способы конверсии тяжелого сырья.

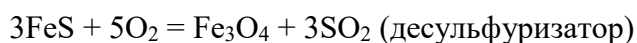
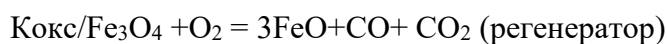
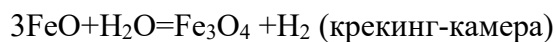
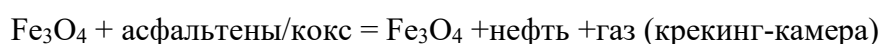
**Asphalt Residual Treating Process.** Процесс обработки остатков битума (процесс ART) представляет собой процесс производства топлива без гидрокрекинга. В этом процессе предварительно нагретое сырье (нефть, атмосферный и вакуумный остаток, битум) впрыскивается в поток псевдооживленного горячего катализатора (торговое название ArtCat). Конфигурация установки аналогична конфигурации установки каталитического крекинга с восходящим потоком сырья, где полное смешивание сырья с катализатором достигается в контакторе, который обеспечивает селективное испарение. Пар и выходящий поток контактора быстро и эффективно разделяют друг от друга, а производные углеводородов отделяются от твердых продуктов крекинга. Для минимизации деструкции продукта пары объединяются и быстро охлаждаются в охладительном барабане. Затем охлажденные продукты транспортируются в обычную фракционирующую колонну, которая аналогична той, что используется в установке каталитического крекинга с восходящим потоком жидкости. Отработанный катализатор выводится в нижнюю зону камеры сгорания для сжигания углерода. Время контакта сырья с катализатором обеспечивает испарение низкокипящих компонентов сырья и конверсии асфальтеновых компонентов с образованием низкокипящих соединений и кокса [4].

**Residue Fluid Catalytic Cracking Process.** Данный представляет собой версию процесса каталитического крекинга остатков, адаптированного для конверсии сырья с высоким содержанием металлов и асфальтеновых компонентов. В зависимости от целей и качества продукта, сырье с содержанием ванадия и никеля 5–30 ppm и коксуюмостью порядка 5–10 % мас. может быть переработано без предварительной обработки сырья. Асфальтеновые компоненты преобразуются в кокс (который осаждается на катализаторе) и легкие дистилляты. Катализатор регенерируется путем сжигания с него углеродистых отложений, а тепло, выделяющееся в данном процессе, используется для производства пара высокого давления. Температура в слое регенератора составляет порядка 730 °С. Система подачи сырья способствует эффективному смешиванию нефтяного остатка с

катализатором, а также быстрого снижения температуры катализатора до равновесной температуры смеси [4, 76].

Реакционная система представляет собой вертикальную колонну, которая обеспечивает очень короткое время контакта, и заканчивается сепараторами циклонного типа для быстрого разделения катализатора и продуктов. Большое количество кокса, образующегося при крекинге остатков, может привести к росту температуры процесса и чрезмерной дезактивации катализатора. Избыточное тепло, выделяемое при высоком выходе кокса, удаляется паровыми змеевиками, расположенными внутри слоя регенератора, и/или внешними охладителями катализатора. Если содержание металлов и коксумости превышает 30 ppm и 10 % мас. соответственно, то может потребоваться предварительная обработка сырья [4].

**Heavy Oil Treating Process.** Процесс переработки тяжелой нефти (процесс HOT) представляет собой процесс каталитического крекинга для облагораживания вязкого сырья, такого как отбензиненная сырая нефть, вакуумные остатки и деасфальтированные растворителем остатки с использованием псевдоожиженного слоя частиц железной руды. Основная часть процесса состоит из трех псевдоожиженных реакторов, и в каждом реакторе (камера крекинга, регенератор и десульфуризатор) происходят отдельные реакции:



В крекинг-установке конверсия сырья и реакция пар-железо происходят одновременно в условиях, аналогичных обычным для термического крекинга. Непреобразованное сырье возвращается в крекинг-установку из нижней части скруббера. Выходящий из скруббера поток разделяется на газообразный водород, сжиженный нефтепродукт и жидкие продукты, которые могут быть отправлены для дальнейшей переработки с целью повышения их качества. В регенераторе кокс, отложившийся на катализаторе, частично сжигается с образованием оксида углерода, который используется для восстановления железной окалины. В десульфуризаторе сера из твердого катализатора удаляется и восстанавливается в виде расплавленной серы на заключительном этапе восстановления [4].

**Reduced Crude Oil Conversion Process (RCC).** В процессе конверсии восстановленной сырой нефти (RCC) чистый регенерированный катализатор поступает в нижнюю часть колонны реактора, где он взаимодействует с низкокипящим

углеводородным газом-носителем. Газ поднимает катализатор вверх по колонне перед подачей сырья. В верхней части зоны газа-носителя сырьё впрыскивается через ряд форсунок, расположенных по окружности колонны реактора. Система сепарации предназначена для разделения катализатора и продуктов реакции, после чего последние быстро удаляются из реактора. Через отработанный катализатор сначала пропускают пар для удаления адсорбированных углеводородов, а затем направляют в регенератор. В регенераторе углеродистые отложения удаляются путём сжигания. После этого катализатор возвращается в нижнюю часть реактора с контролируемой скоростью для достижения желаемой конверсии и селективности по отношению к первичным продуктам [4].

### 1.3.2.2. Гидрогенизационные процессы

Необходимость применения гидрогенизационных процессов (технологии добавления водорода) обусловлена низким атомным соотношением Н/С и высоким содержанием гетероатомов и металлов в тяжелых нефтях и остатках, полученных при переработке углеводородного сырья классическими методами. Конверсия такого сырья без предварительной обработки становится затруднительной ввиду низких экономических показателей переработки и негативного влияния на экологию.

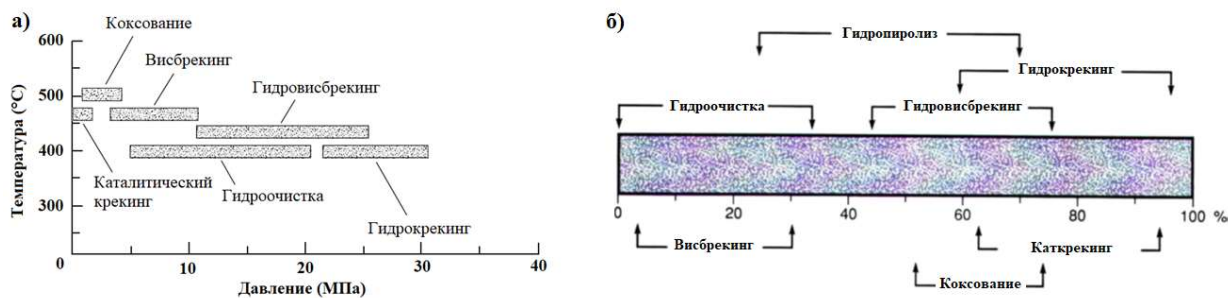


Рисунок 1.6 – Условия проведения переработки (а) и глубина конверсии сырья (б) [77]

Реакции, протекающие при гидрокрекинге и гидроочистке, рассматриваются вместе, ввиду перекрытия условий нижних и верхних пределов этих процессов (рисунок 1.6а). Однако главное отличие гидрокрекинга от гидроочистки заключается в большем времени пребывания сырья в реакторе и в высокой степени конверсии нефтяного сырья, достигающей 100 % (рисунок 1.6б) [78].

#### Гидроочистка

Гидроочистка – каталитический процесс, широко используемый для удаления серы, ненасыщенных углеводородов и азота из нефтепродуктов, таких как нефть, бензин, дизельное топливо, керосин и мазут при парциальном давлении  $H_2$  1,4-14 МПа и температуре 260–393 °С. Гидроочистка (неразрушающее гидрирование), конверсия которой не превышает 15 %, обычно используется для улучшения качества продукта без сильного изменения диапазона кипения продуктов [77]. Применяются мягкие условия обработки,

чтобы воздействовать только на лабильные фрагменты молекул. Так, азот-, серо и кислородсодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу с образованием аммиака, сероводорода и воды, соответственно. Стоит отметить, что удаление азота является энергозатратным процессом, поскольку механизм реакции включает обязательную стадию насыщения ароматического кольца перед деазотированием. Гидрирование ароматических соединений зависит от парциального давления водорода и является лимитирующей стадией [79]. Олефины являются ненасыщенными и нестабильными соединениями, которые могут привести к образованию смол. Тяжелые металлы, присутствующие в исходном сырье, также обычно удаляются во время обработки водородом.

В качестве катализаторов процесса гидроочистки выступают металлы, нанесенные на пористые носители с большой удельной площадью поверхности. Согласно литературным данным [80, 81, 82], в качестве активных металлов гидроочистки были использованы платина (Pt), рутений (Ru), палладий (Pd), рений (Re) и родий (Rh), нанесенные на различные носители. Было показано, что эти металлы обладают очень высокой активностью в процессе гидрирования, особенно в составе бикомпонентных катализаторов за счет проявления синергитического эффекта. Однако высокая стоимость благородных металлов, ограничивает их широкое применение.

Нанесенные сульфиды переходных металлов, такие как молибден (Mo), никель (Ni), вольфрам (W) и кобальт (Co), используются в качестве активных металлов в катализаторах гидроочистки [83, 84, 85]. Переходные металлы также обладают высокой активностью и селективностью, что приводит к высокой степени гидроочистки. Кобальт-молибденовые катализаторы (CoMo) являются, безусловно, самым популярным вариантом для десульфуризации. При необходимости насыщения полициклических ароматических соединений, деазотирования и удаления серы из высококипящих компонентов сырья вместо CoMo предпочитают никель-молибденовые (NiMo) катализаторы, которые обладают более высокой активностью в этих реакциях. Катализаторы кобальт-молибден (CoMo) и никель-молибден (NiMo) устойчивы к отравлению и являются наиболее универсально применяемыми катализаторами для гидродесульфурации нефтяного сырья, от нефти до тяжелой нефти, сверхтяжелой нефти и битума. Кроме того, катализаторы CoMo и NiMo способствуют как деметаллизации, так и десульфуризации.

Для улучшения качества продуктов в процессе гидроочистки развитие получили тройные системы на основе никеля, кобальта и молибдена. В работе [86] коллектив авторов продемонстрировал, что тройная система CoNiMo, где содержание Co и Ni составило 1,8 % и 1,2 % мас., соответственно, обеспечивают лучшую каталитическую активность при гидробессеривании вакуумного газойля по сравнению с CoMo и NiMo. Сотрудниками ИК

СО РАН [87] был разработан отечественный CoNiMo катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля, который превосходит импортный аналог по основным характеристикам. Среди преимуществ катализатора CoNiMo (ИК СО РАН) стоит выделить использование меньшего количества дорогостоящих активных металлов, повышенную механическую прочность и оптимальные для гидроочистки вакуумного газойля (ВГО) текстурные характеристики.

Носители, используемые при синтезе катализаторов, должны обладать большой площадью поверхности, низкой стоимостью и обладать хорошими текстурными характеристиками. Большая площадь поверхности и другие текстурные свойства, такие как объем и диаметр пор, в частности, повышают активность катализаторов для обеспечения удовлетворительных показателей гидроочистки. Кроме того, носители должны обладать превосходной механической прочностью для предотвращения истирания и хорошей термической стабильностью для предотвращения спекания, вызванного высокими температурами, используемыми во время гидроочистки. Оксид алюминия (гамма-фаза) является одним из материалов, который обладает всеми необходимыми свойствами, и поэтому является наиболее популярным носителем, используемым при синтезе катализаторов гидроочистки [88].

Согласно литературным данным [88], носитель катализатора гидроочистки ВГО должен обладать следующими текстурными характеристиками: удельная площадь поверхности более 200 м<sup>2</sup>/г, объем пор более 0,6 см<sup>3</sup>/г и средний диаметр пор в диапазоне 8–20 нм. Варьируя условия синтеза носителей, можно регулировать их свойства, и как следствие характеристики катализаторов. Так в работе [88] было показано, что использование аммиака в качестве пептизатора для приготовления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного бором, значительно повышает активность катализатора в реакциях десульфуризации и деазотирования за счет образования большего количества Бренстедовских кислотных центров и активной фазы в катализаторе.

Существует два возможных пути, по которым происходит десульфуризация (рисунок 1.7). Первый из них известен как прямая десульфуризация, где сера напрямую отщепляется от углеводорода без гидрогенизации, который является менее затратным. Второй путь, называемый путем гидрогенизации, является двухэтапным процессом. Первоначальный процесс включает раскрытие ароматического углеводорода водородом, а затем происходит гидрогенолиз с отщеплением атома серы от углеводорода. Этот путь обычно наблюдается в высокомолекулярных соединениях, таких как тиофены, бензотиофены и дибензотиофены [89].



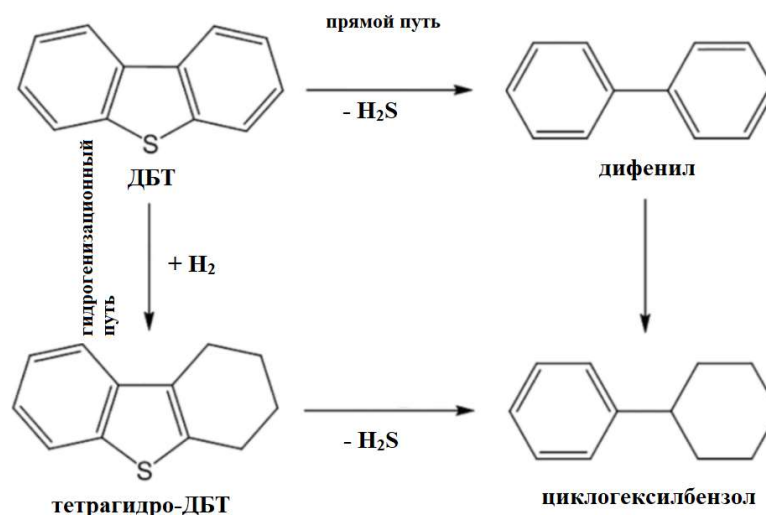


Рисунок 1.7 – Механизмы десульфуризации

На механизм десульфуризации можно влиять путем изменения носителя для катализатора. Это было показано в исследовании [90], где десульфуризацию сырья проводили на катализаторах CoMo, нанесенных на мезопористый цирконий (CoMo/ZrO<sub>2</sub>). Система CoMo/ZrO<sub>2</sub> в сравнении с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имела более высокую общую загрузку сульфидированного металла (33 %), чем CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26 %), что связано с меньшим количеством реакционноспособных гидроксильных групп, которые вызывают сильное взаимодействие металла с носителем в катализаторах [91]. Когда оба катализатора были использованы в процессе удаления серы из модельной смеси 4,6-диметилдибензотиофена (DMBT) и диметилдисульфида (DMDS), CoMo/ZrO<sub>2</sub> обеспечил высокую селективность (59 %) по маршруту DDS по сравнению с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29 %). С другой стороны, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал высокую селективность (75 %) по маршруту HYD, чем CoMo/ZrO<sub>2</sub> (41 %). Это позволило сделать вывод, что CoMo/ZrO<sub>2</sub> был более эффективен, чем CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для HDS, поскольку его предпочтительный маршрут (DDS) использует меньше водорода во время гидроочистки и, следовательно, является менее затратным.

### Гидрокрекинг

Гидрокрекинг – это каталитическая переработка высококипящих нефтяных фракций и остаточных продуктов дистилляции нефти (мазута, гудрона) под давлением водорода (10-20 МПа) при 260-450 °С с целью получения малосернистых топлив и других нефтепродуктов. При гидрокрекинге наблюдается разрыв связей C–C в молекулах с большим количеством атомов углерода, приводящий к образованию продуктов меньшей молекулярной массы. Катализаторы гидрокрекинга также способствуют снижению содержания серы и азота.

Присутствие водорода в процессе гидрокрекинга позволяет снизить выход кокса вследствие стабилизации реакционноспособных фрагментов, полученных в процессе

крекинга. Существуют две схемы (одноступенчатая и двухступенчатая) гидрокрекинга, обеспечивающие гибкость процесса для изменения состава и качества продуктов. Одноступенчатый процесс может использоваться для производства бензина, но чаще используется для производства дизельного топлива из тяжелого вакуумного газойля. Наиболее распространенной формой гидрокрекинга является двухступенчатая переработка. Популярность данной схемы обусловлена гибкостью процесса с целью оптимизации производства бензина, нефти, реактивного топлива или дизельного топлива в соответствии с сезонными колебаниями спроса.

Реакции гидрокрекинга требуют бифункционального катализатора, в котором носитель (оксид алюминия, алюмосиликат и цеолит) обеспечивает высокую активность в процессе разрыва связей C–C, а нанесенные металлы (никель, вольфрам, платина и палладий) – перенос водорода (гидрирование) [92]. Широкое применение получили системы на основе нанесенных сульфидов переходных металлов, которые обладают устойчивостью к дезактивации соединениями серы и азота, присутствующих в сырье. Высокая стоимость и быстрое отравление сера- и азоторганическими соединениями ограничивает использование металлов платиновой группы, несмотря на свою высокую гидрирующую способность. В качестве компонентов носителей выступают оксид алюминия, аморфный алюмосиликат и цеолит, соотношение которых зависит от многих факторов, например, физико-химических свойств сырья, конфигурации процесса и целевых продуктов. Использование носителей с сильными кислотными центрами сопровождается протеканием реакций вторичного крекинга с образованием углеводородов бензиновой фракции и газов. Снижение количества кислотных центров и формирование мезопористой структуры носителя способно сместить равновесие в сторону образования дизельных фракций в процессе гидрокрекинга. Однако это приводит к получению катализаторов с меньшей активностью, что требует проведения процесса при более высоких температурах, которое может привести к снижению качества продукта гидрокрекинга и уменьшению срока службы катализатора.

В работе [93] продемонстрировано, что выход дизельных фракций при гидрокрекинге ВГО в присутствии трех катализаторов NiMo/цеолит- $Al_2O_3$ , приготовленных с использованием трех различных цеолитов (FAU, RFAU, BEA) с близким соотношением Si/Al, зависит от текстурных характеристик и кислотных свойств носителя. На основании данных физико-химических методов анализа катализаторов установлено, что средние размеры частиц цеолита увеличиваются в ряду BEA < FAU < RFAU, а концентрация Бренсеговских кислотных центров (БКЦ) в ряду RFAU < FAU < BEA. Дик П. и другие установили, что наибольшая концентрация БКЦ и наименьший средний размер частиц

цеолита в катализаторе NiMo/BEA при гидрокрекинге ВГО приводит к максимальной активности и низкой селективности по дизельной фракции среди всех исследуемых катализаторов [90]. Несмотря на наибольший объем мезопор цеолита, катализатор NiMo/RFAU показал меньшую активность и селективность по дизельной фракции. Наибольший выход средних дистиллятов (57,8 % мас.) был получен при гидрокрекинге ВГО на катализаторе NiMo/FAU, в котором характеристики цеолита занимают промежуточное положение между RFAU и BEA. Высокая селективность катализатора NiMo/FAU объясняется высоким соотношением БКЦ в мезопорах к БКЦ в микропорах в цеолите FAU по сравнению с BEA и RFAU.

Гетерогенные катализаторы хорошо себя зарекомендовали в процессе гидропереработки лёгких нефтяных фракций, таких как нефтя, реактивное топливо или керосин. Однако при переработке тяжёлых фракций, таких как тяжёлые газойли или остатки, эффективность катализаторов существенно снижается из-за присутствия высокомолекулярных углеводородов, содержащихся в этих фракциях. Диффузия через поры катализатора замедляется по мере увеличения размера молекул перерабатываемых углеводородов. В конечном итоге это приводит к закупорке пор катализаторов за счет агломерации асфальтенов, и снижению их эффективности. Быстрая дезактивация катализатора является одним из самых больших недостатков процессов гидрокрекинга тяжёлой нефти, поскольку она сокращает рабочий цикл реакторов с неподвижным слоем или увеличивает расход катализатора в реакторах с подвижным, кипящим или суспензионным слоем. Кроме того, показатели гидрокрекинга ограничиваются образованием продуктов уплотнения, которые могут привести к остановке нефтеперерабатывающего оборудования [94, 95].

Использование гомогенных дисперсных катализаторов считается перспективным направлением ввиду сочетания в них высокой активности и устойчивости к отравлению. Неоспоримым преимуществом использования данных катализаторов является отсутствие стадии их синтеза, вследствие образования активной формы катализатора непосредственно в среде углеводородного сырья (in-situ) за счет взаимодействия с серосодержащими компонентами (рисунок 1.8). В качестве предшественников катализаторов используют водо- и нефтерастворимые соединения переходных металлов. Как правило, нефтерастворимые прекурсоры катализаторов способны к равномерному распределению в сырье, что приводит к росту общей конверсии и качества продуктов. Нефтерастворимые предшественники катализаторов действуют как агент переноса водорода и тем самым замедляют образование кокса. С другой стороны, органические анионы, входящие в состав нефтерастворимых предшественников, препятствуют агломерации смол и асфальтенов,

увеличивают контакт между активной формой катализатора и высокомолекулярными компонентами. Однако такие недостатки как высокая стоимость, загрязнение окружающей среды и нестабильность в условиях облагораживания нефтей ограничивают их применение [12].

Среди нефтерастворимых прекурсоров выделяют нафтенаты, октаноаты или стеараты никеля, кобальта, молибдена и других металлов [96, 97]. В работе [98] продемонстрирована эффективность использования смешанного сульфида никеля и железа, полученного из нефтерастворимых предшественников, при гидрокрекинге вакуумного остатка нефти Ляохэ. Результаты исследований показали, что частицы  $FeNiS_x$  в количестве 2000 мкг/г при 430 °С и начальном давлении  $H_2$  7 МПа обладают высокой активностью, и способствуют образованию дополнительных 22 % мас. дизельной фракции. Использование катализатора позволяет снизить содержание асфальтенов в жидкости с 5,9 до 0,2 % мас., при этом выход кокса и газа составляет 0,2 и 2,0 % мас., соответственно.

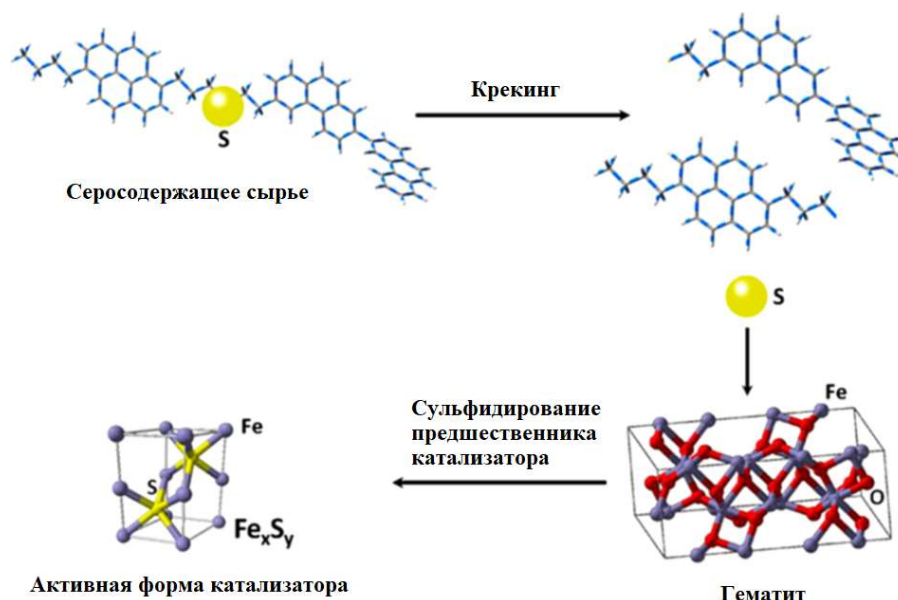


Рисунок 1.8 – Образование катализатора в процессе гидрокрекинга за счет взаимодействия его предшественника с серосодержащими компонентами [22]

Применение водорастворимых предшественников катализаторов с экономической точки зрения является выгодным ввиду простого синтеза и низкой цены. Однако водорастворимые катализаторы менее реакционноспособны, чем нефтерастворимые катализаторы, вследствие испарения воды в процессе, приводящего к агломерации и снижению дисперсности частиц катализатора. В качестве водорастворимых предшественников рассматривают нитраты, сульфаты, хлориды Fe, Ni, Cu, Co и молибдаты или вольфраматы аммония [99, 100].

В работе [101] был продемонстрирован положительный эффект переработки тяжелой нефти Майя с использованием катализатора на основе сульфида молибдена,

который получают из водорастворимых тетрамолибдата и гептамолибдата аммония. Было обнаружено, что при низкой загрузке катализатора (330 ppm Mo) результаты процесса схожи с термическим крекингом. Увеличение количества катализатора до 1000 ppm Mo при высокой температуре реакции 400 °С сопровождается большим выходом бензина и газа C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Снижение температуры процесса до 390 °С с тем же количеством катализатора способствовало образованию большего количества средних дистиллятов.

#### **1.4. Разрабатываемые способы переработки тяжелых нефтей**

Постепенное увеличение объемов добычи тяжелых нефтей в совокупности с ростом спроса на нефтепродукты способствует разработке новых технологий переработки такого сырья. На сегодняшний день способы переработки тяжелых нефтей можно разделить на так называемую частичную (*partial upgrading*) для получения транспортабельной нефти и полную, в результате которой нефть становится аналогичной по свойствам легкой сырой нефти [102].

Интерес исследований в области частичного облагораживания обусловлен возможностью минимизации негативного экологического воздействия на окружающую среду за счет сокращения количества используемых растворителей по сравнению с классическими способами переработки сырья. Технологии частичной переработки продвинулись далеко за рамки начальных этапов разработки: многие из них успешно прошли испытания на экспериментальных установках, а некоторые даже достигли уровня полевых демонстраций [103]. Результаты исследований, приведенные в работах [103, 104, 105], показывают возможность применения и проблемы, возникающие при масштабировании и коммерциализации: эффекта кавитации, микроволнового излучения, плазмохимии, поверхностно-активных веществ и ионных жидкостей для повышения качества нефтей в процессе частичного облагораживания. При использовании данных методов переработки улучшаются вязкостно-температурные характеристики тяжёлых нефтей за счет снижения содержания САВ, что делает её пригодной для транспортировки на нефтеперерабатывающие заводы. Однако остаточное количество смол и асфальтенов в тяжелом сырье после процессов остается на высоком уровне. Вследствие чего для полной переработки тяжелого углеводородного сырья (ТУС) необходимо использование каталитических методов конверсии нефтей.

Главным требованием для каталитических систем переработки тяжелых нефтей выступает их способность к селективной конверсии смолисто-асфальтеновых компонентов, содержание которых может достигать до 60 % мас., в компоненты низкокипящих фракций с низким выходом побочных продуктов [106]. Перспективными катализаторами таких процессов являются соединения металлов переходных групп, образующиеся *in situ*. В

работах [107, 108, 109] показано, что каталитическую активность в процессах переработки тяжелых нефтей проявляют сульфиды металлов, в частности сульфиды никеля и кобальта, формирование которых происходит в среде углеводородного сырья за счет взаимодействия серосодержащих фрагментов тяжелых нефтей с предшественниками катализаторов.

Сульфиды никеля и кобальта нашли применение в качестве катализаторов при получении топливных фракций в процессе гидрокрекинга [92, 110, 111]. Использование сульфидов металлов обусловлено их участием в процессе перераспределения водорода и селективном воздействии на лабильные связи C–C в длинноцепочечных углеводородах, C–S, C–N и C–O, которые в последствии легко разрушаются. Научным коллективом под руководством Варфоломеева М.А. из Казанского федерального университета разрабатываются способы переработки тяжелых нефтей в присутствии *in situ* образующихся сульфидов металлов, в частности никеля и кобальта, предшественниками которых выступают стеараты Ni, Co, Fe, Cu [14]. Научная группа Вахина А.В. из Казанского федерального университета, занимающаяся изучением влияния условий акватермолиза на состав продуктов внутрипластового облагораживания нефти. В качестве прекурсоров катализаторов используются нефтерастворимые и водорастворимые соединения Ni, Co, Cu, Fe и Zn [14, 112, 113].

В работе [114] продемонстрирована эффективность использования никельсодержащего катализатора при крекинге тяжелой нефти месторождения Атабаска. Коллективом авторов [101] установлено, что наноразмерный никелевый катализатор при облагораживании сверхтяжелой нефти способствует значительному снижению вязкости за счет высокой деструкции асфальтенов. Bin Shi и другие [115] использовали нефтерастворимые предшественники никель и кобальт содержащих катализаторов при гидрокрекинге вакуумного остатка тяжелой нефти месторождения Liao He. В экспериментах Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> показал лучшую конверсию САВ, по сравнению с Co<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. При этом Co<sub>x</sub>S<sub>y</sub> продемонстрировал способность в ингибировании коксообразования. Крекинг в присутствии комбинации Ni–Co сопровождается сочетанием снижения содержания САВ в сырье после процесса и ингибированием образования кокса [116]. На выходе побочных продуктов сказывается нестабильность и склонность к агломерации предшественников катализаторов, образующихся *in situ*, что в конечном итоге приводит к низким показателям облагораживания сырья [15, 117, 118].

На основании представленного литературного обзора видно, что нефтеперерабатывающая промышленность сталкивается с необходимостью постоянного развития существующих способов конверсии тяжелых нефтей и создания новых каталитических систем способных селективно превращать смолисто-асфальтеновые

вещества в компоненты легких фракций [119]. Таким образом, цель диссертационной работы заключается в установлении основных закономерностей превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии сульфидов Ni и Co, образующихся *in situ*.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Исследовать влияние природы растворителя и количества предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов крекинга тяжелых нефтей на выход целевых и побочных продуктов.

- Определить фазовый состав активной формы катализаторов, образующихся *in-situ*, в процессе крекинга тяжелых нефтей и оценить их влияние на трансформацию компонентов.

- Выявить направленность и глубину превращения углеводородов, смол и асфальтенов при крекинге тяжелых нефтей в присутствии каталитических систем на основе синтезированных *in situ* и *ex situ* сульфидов никеля и кобальта.

- Осуществить подбор условий регенерации Ni- и Co-содержащих катализаторов, аккумулированных в коксе каталитического крекинга тяжелой нефти.

## 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Объекты исследования

Для выполнения исследований выбраны две тяжелые нефти, значительно различающиеся по своему химическому составу. Физико-химические характеристики нефтей представлены в таблице 2.1.

Определение физико-химических характеристик исходных нефтей выполнены лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН. Определялись следующие физико-химические характеристики тяжелых нефтей:

- плотность по ГОСТ 3900-85;
- вязкость кинематическая по ГОСТ 33-2000;
- содержание серы по ГОСТ Р 51859-2002;
- содержание смол и асфальтенов, СТО 1246–2011, ИХН СО РАН;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики тяжелых нефтей

Показатели	Объект	
	АН	ЗН
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	978,1	940,0
Кинематическая вязкость, сСт	1999,8	742,9
Элементный состав, % мас.:		
Сера	4,74	4,53
Н/С	1,52	1,69
Компонентный состав, % мас.:		
Масла (углеводороды)	63,3	68,1
Смолы	30,8	21,5
Асфальтены	5,9	10,4
Фракционный состав, % мас.		
НК-200 °С	4,6	13,5
200-360°С	27,9	17,3
>360°С	67,5	69,2

Тяжелая нефть Ашальчинского месторождения (АН) является высоковязкой (1999,8 сСт), высокосернистой (4,74 % мас.). Низкое значение Н/С = 1,52 указывает на то, что в составе данной нефти содержится значительное количество ароматики. Содержание



смолисто-асфальтеновых компонентов составляет 36,7 % мас. Количество бензиновых и дизельных фракций составляет 4,6 и 27,9 % мас. соответственно.

Нефть Зюзеевского месторождения (ЗН) характеризуется меньшим значением вязкости – 742,9 сСт, при сопоставимом содержании серы – 4,53 % мас. Атомное отношение Н/С составляет 1,69, что указывает на большее количество насыщенных углеводородов (УВ) в составе ЗН по сравнению с АН. Содержание масел в данной нефти больше на 4,8 % мас., и составляет 68,1 % мас., а сумма смолисто-асфальтеновых компонентов меньше, чем в Ашальчинской нефти и составляет 31,9 % мас. Однако стоит отметить, что в нефти Зюзеевского месторождения отношение смол к асфальтенам составляет 2,1, тогда как для Ашальчинской нефти этот показатель составляет 5,2. Содержание бензиновых фракций выше на 8,9 % мас., а дизельных ниже на 10,6 % мас., чем в Ашальчинской нефти.

Характеристика масел, выделенных из исследуемых нефтей, представлена в таблице 2.2. Данные группового состава показывают, что в маслах АН преобладают ароматические углеводороды (42,5 % мас.), из которых на моно- и триароматические УВ приходится более 64,5 % отн. В маслах ЗН содержание насыщенных УВ выше по сравнению с АН и составляет 24,6 % мас. В составе масел ЗН среди ароматических УВ преобладают полиароматические углеводороды (ПАУ), на которые приходится 48 % отн. от всех ароматических УВ, входящих в состав нефти.

Таблица 2.2 – Групповой состав масел Ашальчинской и Зюзеевской нефти

Компонент	АН	ЗН
	Значения	
Содержание углеводородов, % мас.		
Насыщенные	20,8	24,6
Моноароматические	15,9	8,3
Биароматические	6,9	7,5
Триароматические	11,5	6,7
Полиароматические	8,2	21,0

В таблице 2.3 представлены основные расчетные параметры усредненных молекул смол и асфальтенов исходных тяжелых нефтей. Согласно данным структурно-группового анализа, усредненная молекула асфальтенов Ашальчинской нефти имеет ММ 1285 а.е.м. и состоит из трех блоков. Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур ( $f_a = 51,3$ ). Структурный блок состоит из 16,9 колец, в т.ч. 11,3 ароматических и 5,6 нафтеновых. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах составляет 18,4 с их средней длиной в 3,8 атома. Усредненная молекула

асфальтенов нефти Зюзеевского месторождения имеет молекулярную массу (ММ) 1920 а.е.м., состоит из 24,7 колец – 15,5 ароматических и 9,2 нафтеновых в четырех структурных блоках. Атомное отношение Н/С составляет всего 1,14. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах составляет 33,6 с их средней длиной в 3,6 атома. Асфальтены АН отличаются от ЗН меньшим содержанием алифатического углерода (на 15,2 атома), соотношением ароматических колец к нафтеновым (в АН – 2,01, а в ЗН 1,68), а также меньшим количеством кислорода и азота.

Таблица 2.3 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов Ашальчинской и Зюзеевской нефти

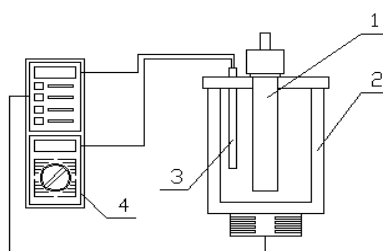
Параметры		Асфальтены		Смолы	
		АН	ЗН	АН	ЗН
Содержание, % мас.		5,9	10,4	30,8	21,5
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1920	640	893
Отношение Н/С		1,11	1,14	1,29	1,40
Число атомов в средней молекуле:	С	83,6	128,0	42,1	59,4
	Н	92,5	146,5	54,4	83,5
	N	1,5	2,5	0,7	0,6
	S	3,9	3,3	1,1	2,2
	O	2,8	6,0	2,2	1,1
Кольцевой состав:	К <sub>о</sub>	16,9	24,7	7,6	8,6
	К <sub>а</sub>	11,3	15,5	4,8	4,1
	К <sub>н</sub>	5,6	9,2	2,8	4,5
Число блоков в молекуле, m <sub>а</sub>		3,2	3,8	1,7	1,7
Средняя длина алкильных заместителей, n		3,6	3,6	4,6	4,3
Факторароматичности, f <sub>а</sub>		51,3	48,5	39,7	34,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	С <sub>а</sub>	42,9	62,0	16,7	20,0
	С <sub>н</sub>	22,3	32,4	11,0	18,2
	С <sub>п</sub>	18,4	33,6	14,4	21,2

Усредненные молекулы смол АН (ММ 640 а.е.м.), состоят из 1-2 блоков с преобладанием ароматических циклов (отношение К<sub>а</sub> к К<sub>н</sub> составляет 1,71). Практически 40 % составляют ароматические фрагменты. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах составляет 14,4 с их средней длиной в 4,6 атома. Усредненная молекула смол ЗН имеет ММ 893 а.е.м и состоит преимущественно из алифатических фрагментов и

нафтеновых колец. Содержание ароматических атомов углерода  $C_a$  составляет всего 1/3 от общего числа атомов углерода, фактор ароматичности, соответственно, невысок. Молекулы смол преимущественно двухблочные, содержат 8,6 колец, в том числе 4,1 ароматических и 4,5 нафтеновых. Высокое атомное отношение Н/С (1,40) обусловлено высоким содержанием насыщенных структур и невысокой сконденсированностью молекул смол. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах составляет 21,2 с их средней длиной в 4,6 атома. Основными различиями смол АН от ЗН следующее:

- содержание углерода в алифатических фрагментах;
- отношение ароматических к нафтеновым циклам;
- количество гетероатомов.

Исходя из всех данных, представленных в таблицах 2.1-2.3, видны основные различия между зюзеевской и ашальчинской нефтями. В составе масел обеих нефти тяжелые преобладают ароматические УВ, однако в АН преобладают моно- и триароматические УВ, а в ЗН полиароматические. По соотношению содержания смол и асфальтенов нефти значительно различаются: для ЗН – 2,06, а для АН – 5,22. В составе смол АН преобладают ароматические кольца, тогда как в ЗН нафтеновые. Также в составе смол ЗН значительно больше углерода в алифатических фрагментах – 21,2 против 14,4 в АН. В составе асфальтенов АН отношение ароматических к нафтеновым кольцам выше, чем для ЗН. Также значительно разнятся показатели  $C_{II}$  – 18,4 в АН и 33,6 в ЗН. Значительно отличается количество гетероатомов, так в асфальтенах АН преобладает сера, в ЗН кислород.



1 – реактор, 2 – печь, 3 – термопара, 4 - блок управления

Рисунок 2.1 – Схема установки для крекинга

## 2.2. Предшественники катализаторов, образующихся *in-situ*. Синтез катализаторов

В качестве предшественников катализатора были использованы  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (С-Ni) и  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (С-Co) ООО «Реахим» (Россия), выбор которых обусловлен доступностью и отсутствием сложности при их производстве в отличие от органических солей Ni и Co. Их количество варьировалось в диапазоне от 0,1 до 0,5 % мас. при перерасчете на оксиды NiO и  $Co_3O_4$ , соответственно. Для приготовления растворов

предшественников катализатора в качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол (Кемеровская фармацевтическая фабрика, 95%) и ацетон (ОАО «Вектон», Россия). В результате были получены серии растворов предшественников в дистиллированной воде (В-Ni и В-Co), этаноле (Э-Ni и Э-Co) и ацетоне (А-Ni и А-Co), где массовое соотношение растворителя и прекурсора составило 1:1.

В процессе крекинга тяжелых нефтей предшественники Ni- и Co-содержащих катализаторов подвергаются разложению с последующим сульфидированием, приводящего к формированию сульфидов металлов  $Me_xS_y$ . Для исследования активной фазы катализаторов, образующихся *in situ*, были синтезированы *ex situ* оксиды и сульфиды никеля и кобальта. Оксид никеля NiO (O-Ni) и кобальта  $Co_3O_4$  (O-Co) получены при прокаливании  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (С-Ni) и  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (С-Co) в инертной атмосфере в течение 2 часов при 450 °С (рисунок 2.2). Сульфиды металлов  $Me_xS_y$  были синтезированы гидротермальным методом. В качестве предшественников Ni и Co выступали кристаллогидраты  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ . Сульфидирующим агентом выступал пентагидрат тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

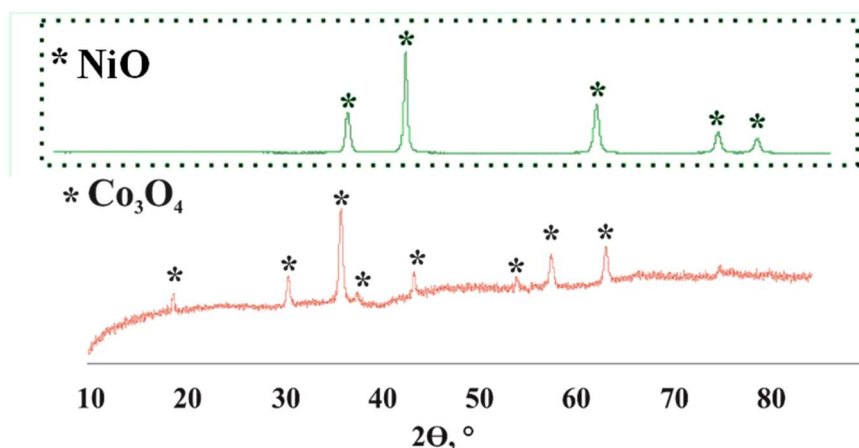


Рисунок 2.2 – Фазовый состав оксида никеля (II) и кобальта (II и III), полученных при прокаливании нитратов никеля (II) и кобальта (II)

### 2.3. Методика проведения крекинга нефтей

Крекинг тяжелых нефтей (ЗН и АН) проводили в стальных автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. Эксперименты проводили в среде воздуха, что не приводит к значимым изменениям состава получаемых продуктов вследствие малого его объема, при температуре 450 °С и продолжительности 60 и 80 минут для АН и ЗН, соответственно. В работах [120, 121] было показано, что при данных условиях наблюдаются значительная деструкция САВ с образованием максимального количества светлых фракций. Для определения выхода продуктов реакции фиксировалась масса реактора до и после крекинга. Количество газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления. После выгрузки продуктов реактор

промывали хлороформом и взвешивали. Выход продуктов уплотнения (кокс) рассчитывали по разнице между массой реактора до и после процесса [13].

#### **2.4. Физико-химические методы исследования**

##### *Методика определения фракционного состава жидких продуктов*

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м×0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 °С/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК – 200 °С) и дизельную (200–360 °С) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C<sub>8</sub>–C<sub>40</sub> SIGMA Aldrich [13].

##### *Методика определения вещественного состава жидких продуктов*

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса [13].

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол [13].

##### *Методика определения состава газообразных продуктов и содержания серы в жидких продуктах*

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти, проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе "Кристалл-5000" согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak

R (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газоносителя (гелий) составляла 30 мл/мин [13].

Определение содержания серы в жидких образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,002 % до 5 % [13].

#### *Определение группового углеводородного состава*

Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (аттестованная методика СТП СЖШИ 1216-2006 ИХН СО РАН) проведен анализ группового состава углеводородов до и после крекинга нефти. Заполнение хроматографической колонки размером 75 × 1,8 см сорбентом проводилось «мокрым» способом при массовом соотношении образец:сорбент 1:80. Навеску образца растворяли в небольшом количестве н-гексана и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Выделение фракций насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ) проводили н-гексаном, триароматические УВ элюировали смесью гексан+бензол (“чда”, ОАО “Реактив”, г. Новосибирск) (3:1 по объему) или – смесью этанол (Кемеровская фармацевтическая фабрика, 95%): бензол (1:1 по объему). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрофотометре Specord UV-vis. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2,5 % мас.

#### *Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов*

Структурно-групповой анализ усредненных структурных параметров смол и асфальтенов рассчитывался с помощью эмпирических формул Брауна-Ladner с использованием данных  $^1\text{H}$  ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы (ММ) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе «Крион».

Ниже приведен список обозначений для структурных параметров смол и асфальтенов, которые были использованы в работе [122]:

$C_a$ ,  $C_n$ ,  $C_p$ , – число атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах;

$f_a$ , – доля атомов углерода в ароматических фрагментах;

$K_o$ – общее число колец,  $K_a$  и  $K_n$ – количества ароматических и нафтеновых циклов.

Аналогичные параметры средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками;

$m_a$  – усредненное число структурных блоков в молекуле;

$n$  – средняя длина алифатических заместителей (в атомах углерода)

#### *Исследование агрегативной устойчивости асфальтенов тяжелых нефтей*

Агрегативную устойчивость асфальтенов исследовали методом электронной спектрофотометрии на приборе UVIKON-943 ( $\lambda=650$  нм), который в автоматическом режиме позволяет регистрировать динамическое изменение оптической плотности от времени. Процессу флокуляции на спектре соответствует увеличение значения оптической плотности исследуемого образца. Снижение оптической плотности соответствует осаждению асфальтенов. Для исследования исходные нефти и жидкие продукты крекинга растворяли в смеси толуол:н-гексан. Объемное соотношение толуол:н-гексан составляло 1:3. Анализ агрегативной устойчивости асфальтенов проводили в течение 240 минут. Все эксперименты проводились в одинаковых условиях.

#### *Исследование фазового состава и морфологии катализатора*

Определение фазового состава предшественника катализатора до и после крекинга тяжелых нефтей исследовали методом рентгенофазового анализа (XRD-powder diffractometer D8, LynxEye-детектор, Bruker, монохромное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

#### *Изотопный анализ*

Для проведения изотопного анализа были приготовлены растворы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дейтерированном ацетоне (степень дейтерирования мин 99,9 %, Merk) с массовым соотношением 1:1. С помощью спектрометра NICOLET 5700 были записаны ИК-спектры в области 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$  продуктов крекинга. Для анализа твердых продуктов были приготовлены смеси с бромистым калием (KBr) в соотношении 1:150 мг/мг, спектры смол и масел получали в пленке. Обработка ИК-спектров проводилась с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo 42 Nicolet Corporation.

### 3. Результаты и обсуждение

В данной главе представлены результаты анализа продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей и анализ катализаторов после процесса: установлены характерные различия и закономерности при каталитическом крекинге тяжелых нефтей; установлено изменение количества смол и асфальтенов выделенных из жидких продуктов крекинга, их состава и структуры, а также их агрегативная устойчивость. Исследовано влияние предварительного растворения прекурсоров катализаторов в различных растворителях на состав и качество продуктов, образующихся после крекинга тяжелых нефтей. Установлены основные фазы катализаторов, образующихся *in situ* в процессе крекинга тяжелых нефтей.

#### 3.1. Влияние соединений никеля и кобальта на состав продуктов крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

##### 3.1.1. Крекинг тяжелой нефти в присутствии твердофазных предшественников

###### *Нитраты никеля (II) и кобальта (II)*

В таблице 3.1 представлен вещественный состав в зависимости от количества загружаемого предшественника катализатора. Термический крекинг (ТК) ЗН сопровождается деструкцией 15,0 % САВ с увеличением выхода масел до 74,7 % и образованием 8,4 % побочных продуктов (рисунок 3.1а), из которых на ПУ (продукты уплотнения) приходится 3,4 %, что связано с наличием 43,5 % ароматических соединений и 10,4 % мас. асфальтенов в исходном сырье. Каталитический крекинг в присутствии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (С-Ni) сопровождается снижением содержания САВ по сравнению с исходной нефтью во всем диапазоне используемых количеств нитрата никеля (0,1-0,5 % С-Ni) с 31,9 % до 10,7 % мас. Рост конверсии САВ приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и ПУ, что является следствием протекания реакций деалкилирования смол и асфальтенов и последующей их конденсацией. Тенденцию изменения выхода побочных продуктов можно объяснить превалированием скорости отрыва алкильных заместителей от компонентов нефти, в частности САВ, над конденсацией по маршруту «УВ → САВ → ПУ» при крекинге ЗН в присутствии 0,1-0,3 % мас. С-Ni. Максимальное снижение содержания смол и асфальтенов на 56,3 % и 87,5 % отн., соответственно, наблюдается при загрузке предшественника катализатора в количестве 0,5 % С-Ni, и сопровождается увеличением содержания масел до 75,8 % мас. При этом выход побочных продуктов реакции снижается до 13,5 % мас. Это может быть связано с тем, что при увеличении количества загружаемого С-Ni с 0,3 % до 0,5 % мас. наблюдается разрушение агломератов асфальтенов, являющихся предшественниками ПУ.



Облагораживание ЗН в присутствии нитрата кобальта (С-Со) сопровождается меньшим снижением содержания САВ по сравнению с С-Ni во всех экспериментах (таблица 3.1). Крекинг ЗН с минимальным количеством С-Со сопровождается снижением содержания асфальтенов и смол на 2,2 % и 4,9 %, соответственно, с образованием дополнительных 2,1 % масел и 5,0 % мас. побочных продуктов (рисунок 3.1б). Увеличение количества С-Со с 0,15% до 0,3 % приводит к снижению выхода масел с 66,1 % до 64,3 % и росту содержания газообразных продуктов с 5,6 % до 8,2 % мас. (рисунок 3.1б). При этом можно сделать вывод, что в экспериментах 0,15 % и 0,2 % мас. С-Со наблюдается накопление смол, вероятно, за счет конденсации компонентов и деструкции асфальтенов. Использование 0,5 % С-Со при крекинге ЗН сопровождается максимальной суммарной конверсией САВ по сравнению с остальными экспериментами с С-Со, и достигает 11,3 % мас. Содержание масел в жидких продуктах увеличивается до 73,4 % при выходе побочных продуктов 5,9 %, из которых на кокс приходится 1,4 % мас. По сравнению с 0,5 % С-Ni крекинг ЗН в присутствии 0,5 % С-Со сопровождается образованием меньшего количества продуктов уплотнения, вероятно, за счет ингибирования кобальтсодержащими катализаторами процесса коксообразования.

Таблица 3.1 – Вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии С-Ni и С-Со

Компонент, % мас.	ЗН	ТК	Содержание, % мас.									
			С-Ni					С-Со				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	68,1	74,7	70,2	73,9	72,9	72,4	75,8	70,2	66,1	65,5	64,3	73,4
C <sup>2</sup>	21,5	11,0	16,5	11,2	11,2	10,2	9,4	16,6	20,0	21,5	18,4	12,2
A <sup>3</sup>	10,4	5,9	6,0	6,3	5,4	1,8	1,3	8,2	8,1	6,4	8,8	8,4

*Примечание:* 1 – масла, 2 – смолы, 3 –асфальтены

По данным анализа фракционного состава установлено увеличение выхода фракций НК-200 °С и 200-360 °С до 22,0 % и 28,6 %, соответственно, в процессе термического крекинга за счет деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С (рис 3.1а). Каталитическое облагораживание в присутствии 0,1-0,5 % С-Ni позволяет повысить выход бензиновых и дизельных фракций по мере роста конверсии САВ, по сравнению с исходной нефтью. Максимальное содержание фракций НК-360 °С в жидких продуктах наблюдается в эксперименте с 0,5 % С-Ni и составляет 58,9 % мас. Данный факт объясняется высокой степенью деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С в этом эксперименте.

Применение кобальт содержащих катализаторов способствует увеличению выхода фракций НК-360 °С по сравнению с исходной нефтью во всех экспериментах (рисунок 3.1б). Как и в случае с Ni-содержащим катализатором лучшим экспериментом является 0,5 % C-Co, где наблюдается максимальное количество бензиновых и дизельных фракций, равное 57,2 % мас. Однако по выходу светлых фракций в процессе каталитического крекинга можно судить о разном воздействии C-Ni и C-Co на протекающие реакции. Катализаторы на основе Ni способствуют увеличению выхода светлых фракций в большей степени за счет конверсии САВ. В то время как, для Co-содержащих это происходит за счет разрушения компонентов масел, выкипающих выше 360 °С.

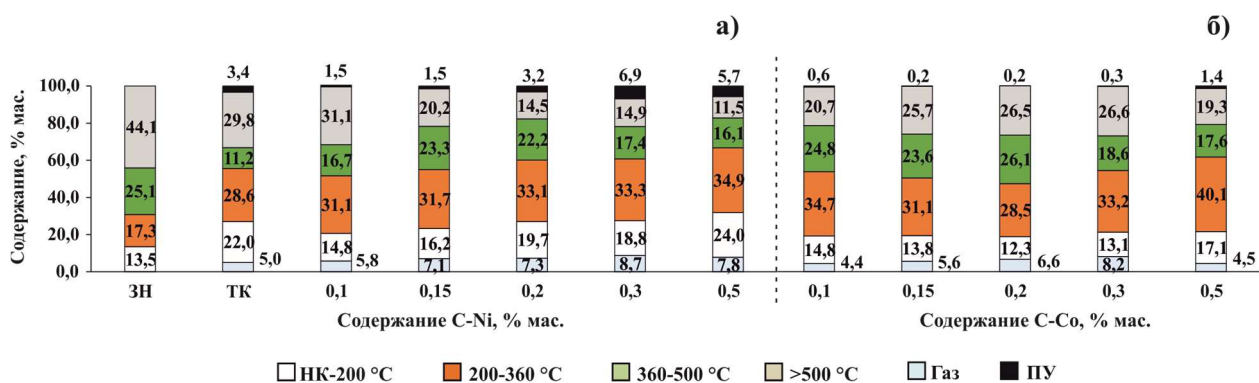


Рисунок 3.1 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов ЗН после каталитического крекинга в присутствии C-Ni(a) и C-Co(б)

Как указывалось, выше, выход газообразных продуктов напрямую зависит от деструкции САВ и используемого металла. Максимальное количество газов наблюдается при каталитическом крекинге в присутствии 0,5 % C-Ni, а минимальное при использовании 0,5 % C-Co (таблица 3.2). Образование большого количества газов CO+CO<sub>2</sub> это является результатом протекания реакций окислительного крекинга за счет взаимодействия компонентов нефти с кислородом оксида металла, а также продуктами разложения Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O).

Выход углеводородных газов согласуется с данными вещественного состава. Количество газов состава C<sub>1-2</sub> и C<sub>3-5</sub> увеличивается с ростом конверсии САВ. При этом, сопоставляя выход ПУ с соотношением газов C<sub>1-2</sub>/C<sub>3-5</sub>, можно сделать вывод, что показатель C<sub>1-2</sub>/C<sub>3-5</sub> растет, если увеличивается количество ПУ. Данная корреляция связана с образованием реакционноспособных частиц асфальтенов, конденсирующихся в ПУ, при отрыве от них C<sub>1-2</sub> радикалов. В присутствии оптимальных количеств предшественников катализаторов выход серосодержащих газов увеличивается в ряду ТК < 0,5 % C-Ni < 0,5 % C-Co. Это обусловлено образованием большого количества кокса при крекинге ЗН с 0,5 % C-Ni, и как следствие изменением соотношения между удалением серы в виде газа и кокса (рисунок 3.2).

Таблица 3.2 – Состав газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии С-Ni и С-Co

Газ, % мас.	ТК	Содержание, % мас.									
		С-Ni					С-Co				
		0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,04	0,08	0,07	0,06	0,04	0,07	0,05	0,05	0,05	0,08	0,05
CO+CO <sub>2</sub>	0,24	0,44	0,46	0,42	0,69	0,73	1,03	1,07	1,25	1,77	0,4
C <sub>1</sub>	1,7	2,61	2,78	2,65	3,51	3,22	1,13	1,52	1,78	2,03	1,44
C <sub>2</sub>	0,93	0,84	1,35	1,33	1,75	1,41	0,62	0,84	1,05	1,21	0,70
C <sub>3</sub>	0,78	0,67	0,95	1,06	1,12	0,87	0,51	0,67	0,86	1,05	0,50
C <sub>4-5</sub>	0,63	0,55	0,66	0,85	0,71	0,71	0,57	0,79	1,01	1,34	0,46
S-сод.	0,68	0,60	0,82	0,90	0,85	0,80	0,49	0,66	0,61	0,72	0,95
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	2,34	3,30	3,62	3,35	4,47	4,11	1,70	2,10	2,34	2,54	2,17

Данные анализа на содержание серы в жидких продуктах показали, что её количество снижается в ряду ТК → 0,5 % С-Co → 0,5 % Ni (рисунок 3.2). Максимальное удаление серы наблюдается при крекинге ЗН с 0,5 % С-Ni, что обусловлено большей конверсией САВ, по сравнению с ТК и 0,5 % С-Co. Как показано выше, в присутствии Ni катализатора по сравнению с Со, образуется больше кокса, что влияет и на содержание серы в нем. Так содержание серы в коксе в присутствии 0,5 С-Ni катализатора больше и составляет 0,68 % мас.

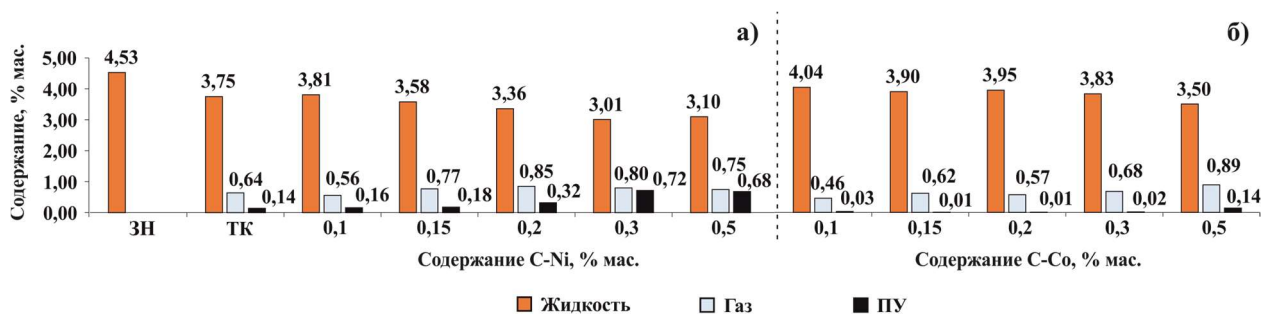
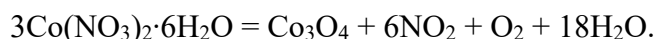
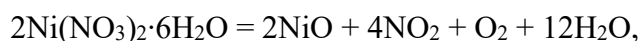


Рисунок 3.2 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии С-Ni (а) и С-Co (б)

На основании данных вещественного и фракционного анализов было установлено, что оптимальным количеством для С-Ni и С-Co является 0,5 % мас. при перерасчёте на оксиды NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, соответственно. Каталитический крекинг ЗН в присутствии 0,5 % мас. С-Ni позволяет снизить содержание асфальтенов на 87,5 % и смол на 56,3 % отн., по сравнению с исходной нефтью, и увеличить выход фракций НК-360 °С до 58,9 % мас. Со-содержащий катализатор способствует замедлению образованию ПУ и деструкции 11,3 % САВ при сопоставимом количестве светлых фракций, равном 57,2 % мас. При этом стоит учесть, что предшественники катализаторов, в качестве которых выступают Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  подвергаются разложению под воздействием температуры, при которой проводится каталитический крекинг, по уравнениям:



Процесс разложения солей, в том числе и нитратов, в большинстве случаев является эндотермическими, и могут оказывать влияние на состав и качество продуктов крекинга нефтей. Исходя из этого, нами были проведены эксперименты по крекингу с NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученными путем прокаливании  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , для оценки влияния процесса разложения нитратов на состав получаемых продуктов.

#### *Оксиды никеля (II) и кобальта (II, III)*

Для проведения крекинга с оксидами металлов,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  подвергались прокаливанию при 450 °С продолжительностью 2 часа. По данным вещественного состава видно, что облагораживание ЗН в присутствии 0,1-0,5 % О-Ni сопровождается снижением содержания САВ во всех экспериментах, по сравнению с исходной нефтью (таблица 3.3). Деструкция смол и асфальтенов увеличивается по мере роста количества О-Ni с 0,1 % до 0,2 %, затем снижается при переходе от 0,3 % к 0,5 % мас. О-Ni. Падение конверсии САВ при крекинге ЗН в присутствии 0,3-0,5 % мас. О-Ni может быть следствием агломерации частиц NiO. Выход ПУ полностью коррелирует с конверсией САВ, в то время как массовая доля газообразных продуктов возрастает при увеличении О-Ni с 0,1 % до 0,3 % мас. (рисунок 3.3а). Максимальный выход масел, равный 78,9 %, наблюдается в эксперименте с 0,2 % О-Ni, в котором деструкция асфальтенов и смол составила 8,9 % (85,6 % отн.) и 14,3 % мас. (66,5 % отн.). Сравнивая вещественный состав продуктов крекинга в присутствии О-Ni и С-Ni видно, что термическое разложение  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в среде углеводородного сырья замедляет деструкцию смол и асфальтенов.

Облагораживание ЗН в присутствии 0,1-0,5 % О-Co сопровождается снижением суммарного содержания смол и асфальтенов по сравнению с исходной нефтью. Максимальная деструкция смол и асфальтенов наблюдается в эксперименте с 0,3 % мас. О-Co, и составляет 13,5 % и 7,0 % мас., соответственно. Крекинг ЗН в присутствии 0,15 % О-Co протекает с образованием – 20,7 % побочных продуктов, из которых 8,1 % мас. приходится на кокс (рисунок 3.3б). Сравнивая результаты вещественного состава серий О-Ni и О-Co можно отметить, что при крекинге ЗН с 0,1-0,2 % и 0,3-0,5 % мас. О-Ni имеется прямая и обратная зависимости, соответственно, между количеством предшественника катализатора и конверсией асфальтенов. В то время как для 0,1-0,5 % О-Co такая связь отсутствует. Изменение содержания смолистых компонентов зависит от скорости их деструкции и накопления из фрагментов асфальтенов и/или полиароматических УВ. При

этом выход масел увеличивается по сравнению с исходной нефтью только в экспериментах с 0,2 % и 0,3 % мас. O-Co. Следовательно, можно сделать заключение, что O-Co проявляет большую активность в реакциях крекинга по сравнению C-Co. Это может быть следствием образования разных оксидов кобальта в зависимости от условий. При прокаливании в инертной атмосфере нитрат кобальта (II) образует смешанный оксид состава  $Co_3O_4$ . В структуре  $Co_3O_4$  имеется подвижный кислород на поверхности и в объеме, способствующий увеличению каталитической активности при конверсии углеводородов [123]. При разложении нитрата кобальта (II) в восстановительной среде (нефть) образуется, вероятно, только оксид кобальта (II), который в меньшей степени проявляет окислительную способность. При сопоставлении результатов анализа вещественного состава продуктов крекинга ЗН в присутствии O-Co и C-Co наблюдается картина, описанная выше для O-Ni и C-Ni. Однако в случае O-Co крекинг компонентов тяжелой нефти приводит к образованию большого количества побочных продуктов.

Таблица 3.3 – Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии O-Ni и O-Co

Компонент, % мас.	ЗН	ТК	Содержание, % мас.									
			O-Ni					O-Co				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	68,1	74,7	73,7	73,0	78,9	73,8	77,3	68,7	62,3	71,4	73,3	66,2
C <sup>2</sup>	21,5	11,0	12,9	10,2	7,2	7,4	8,0	12,1	15,1	11,5	8,0	15,2
A <sup>3</sup>	10,4	5,9	7,4	6,3	1,5	2,5	5,3	3,0	1,9	3,4	3,4	3,2

*Примечание:* 1 – масла, 2 – смолы, 3 –асфальтены

Фракционный состав жидких продуктов каталитического крекинга ЗН в присутствии 0,1-0,5 % O-Ni характеризуется повышением выхода фракций НК-360 °С по сравнению с исходной нефтью, достигая максимального значения 56,3 % в эксперименте с 0,2 % мас. O-Ni (рисунок 3.3а). По мере увеличения количества, используемого O-Ni с 0,1 % до 0,2 %, содержание дизельных фракций остается на уровне 31,9 – 32,2 % мас., при этом наблюдается повышение выхода бензиновых фракций. При сопоставлении данных вещественного и фракционного состава, можно предположить, что компоненты фракций, выкипающих выше 500 °С, подвергаются деструкции по пути «фракции >500 °С → бензиновые фракции». При переходе от 0,2 % к 0,3 % NiO наблюдается обратная картина, при сопоставимом количестве атмосферного остатка выход фракций НК-200 °С уменьшается с одновременным увеличением содержания газообразных продуктов. По

фракционному составу жидких продуктов крекинг ЗН с 0,2 % O-Ni уступает аналогичному эксперименту с 0,5 % C-Ni по массовой доле светлых фракций на 2,6 % мас.

Каталитический крекинг ЗН в присутствии 0,1-0,5 % мас. O-Co сопровождается увеличением выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью (рисунок 3.3б). При этом в экспериментах с 0,15 и 0,5 % O-Co выход светлых дистиллятов ниже, чем при термическом крекинге. Вероятно, это обусловлено превращением новообразованных компонентов светлых фракций в газообразные продукты или в компоненты высококипящих фракций. Также этот факт согласуется с данными вещественного состава, где при максимальной конверсии асфальтенов образуется большое количество ПУ (8,1 %) и газообразных продуктов (12,6 % мас.). Основной прирост светлых фракций происходит за счет увеличения количества компонентов дизельных фракций, т.к. содержание бензиновых фракций увеличивается на 3,4 - 6,2 % мас. по сравнению с исходной нефтью. Максимальный выход фракций НК-360 °С наблюдается при крекинге ЗН в присутствии 0,3 % O-Co, и составляет 56,3 % мас. В целом для Co-содержащих катализаторов (C-Co и O-Co) характерно увеличение количества светлых фракций, главным образом, за счет компонентов дизельной фракций. Это приводит к большему соотношению дизельной фракции к бензиновой в экспериментах с 0,5 % C-Co и 0,3 % O-Co по сравнению с 0,5 % C-Ni и 0,2 % мас. O-Ni.

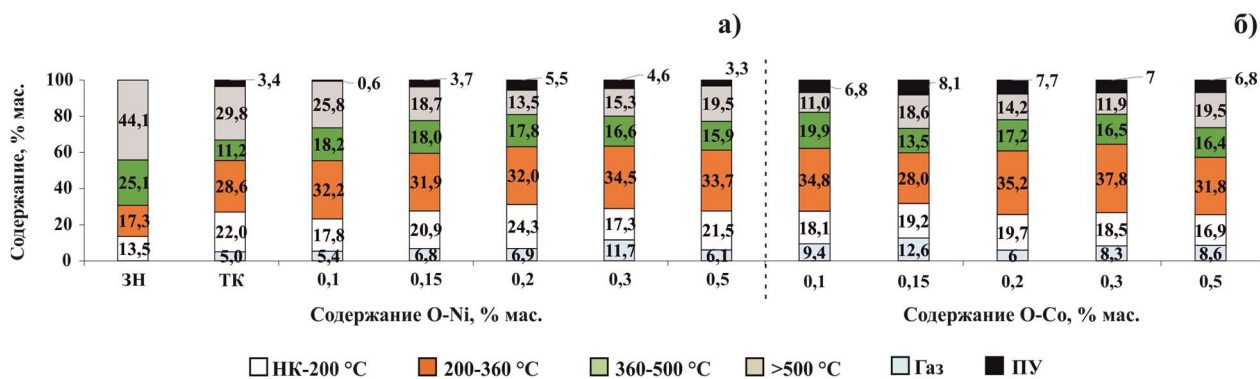


Рисунок 3.3 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов ЗН после каталитического крекинга в присутствии O-Ni(а) и O-Co(б)

В таблице 3.4 представлен анализ состава газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии O-Ni и O-Co. По выходу CO+CO<sub>2</sub> газов можно судить о вкладе реакций окислительного крекинга в процесс обалораживания нефти. Для 0,2 % O-Ni этот показатель ниже, чем для 0,5 % C-Ni и 0,3 % мас. O-Co. В первом случае это является следствием отсутствия окисляющих реагентов (NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>), образующихся при разложении Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а во втором случае, это связано с присутствием в структуре Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> подвижного кислорода, увеличивающего окислительную способность. Увеличение выхода газов C<sub>1-2</sub> при крекинге с Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по сравнению с NiO и ТК также можно связать с его окисляющей способностью и

как следствие увеличению деструкции асфальтенов с образованием большого количества  $C_{1-2}$  и  $C_{3-5}$  газов. По соотношению количества газов  $C_{1-2}/C_{3-5}$  можно сделать предположение об отрыве  $CH_3$ - и  $C_2H_5$ - от смол и асфальтенов, образующиеся радикалы которых далее конденсируются в ПУ. Облагораживание ЗН в присутствии 0,2 % O-Ni и 0,3 % O-Co сопровождается снижением содержания серы в жидких продуктах до 2,96 % и 3,04 % мас., соответственно (рисунок 3.4).

Таблица 3.4 – Состав газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии O-Ni и O-Co

Эксперимент	Выход газа, % мас.	Содержание, % мас.				
		H <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	C <sub>1-2</sub>	C <sub>3-5</sub>	H <sub>2</sub> S
ТК	5,0	0,04	0,24	2,63	1,41	0,68
0,2 O-Ni	6,9	0,04	0,35	3,94	1,44	1,15
0,3 O-Co	8,3	0,03	0,55	5,40	1,38	0,95

Таким образом, по данным вещественного и фракционного анализов установлено, что оптимальными количествами O-Ni и O-Co при крекинге ЗН являются 0,2 % и 0,3 % мас., соответственно. O-Ni позволяет снизить количество САВ на 23,2 % по сравнению с исходной нефтью с увеличением выхода фракций НК-360 °С до 56,3 % мас. Облагораживание в присутствии O-Co сопровождается снижением содержания САВ на 20,5 % по сравнению с исходной нефтью и образованием дополнительных 25,5 % мас. светлых фракций. Использование O-Ni и O-Co позволяет снизить количество загружаемого предшественника катализатора по сравнению с сериями C-Ni и C-Co в 2,5 и 1,7 раза, соответственно. Однако при этом рост конверсии САВ при использовании O-Ni и O-Co приводит к увеличению выхода побочных продуктов крекинга. Также стоит отметить необходимость прокаливания нитратов никеля и кобальта. Дополнительная стадия получения предшественника катализатора может способствовать образованию разных по текстуре и морфологии O-Ni и O-Co, что повлечет за собой изменение состава продуктов крекинга нефтей.

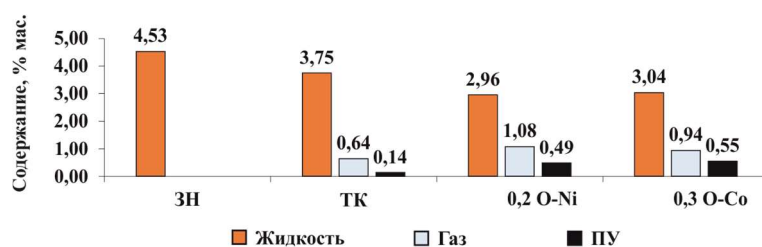


Рисунок 3.4 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии O-Ni и O-Co

### *Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия катализатора*

Для определения состава катализаторов, образующихся in-situ из нитратов и оксидов никеля и кобальта, твердые продукты крекинга ЗН были исследованы методом рентгенофазового анализа (рисунок 3.5а). Согласно данным РФА, облагораживание тяжелой нефти в присутствии 0,5 % С-Ni и 0,2 % мас. О-Ni сопровождается образованием сульфидов никеля составов  $Ni_{10,96}S$  [PDF 00-050-1791] и  $Ni_9S_8$  [00-022-1193], проявляющих каталитическую активность в реакциях разрыва связей С-С и С-S, а также переноса водорода. На основании этого можно предположить, что природа предшественника Ni-содержащего катализатора, практически, не влияет на химический состав активной формы. Для выявления причины различного поведения 0,5 % С-Ni и 0,2 % О-Ni методом РФА были исследованы продукты уплотнения, полученные при крекинге ЗН в присутствии 0,5 % С-Ni при 250 °С (Ni-250) и 300 °С (Ni-300) (рисунок 3.5а). Рентгенограмма образца Ni-250 содержит рефлексы фазы  $Ni(OH)_2 \cdot Ni(NO_3)_2$ , образующегося в ходе частичного разложения исходной соли [PDF00-022-0752]. Крекинг ЗН при 300 °С сопровождается полным разложением нитрата никеля (II) до NiO [PDF 03-065-6920], который сульфидируется до  $Ni_3S_2$  [PDF 00-044-1418]. Образование сульфида никеля  $Ni_3S_2$  при температуре ниже общепринятой для крекинга является результатом взаимодействия продуктов разложения нитрата никеля (II) с серосодержащими фрагментами компонентов нефти, в частности асфальтенов, обладающих низкой термической стабильностью [124]. Вероятно, быстрое сульфидирование NiO приводит к тому, что при крекинге ЗН с 0,1-0,3% С-Ni количество частиц NiO, имеющих большую окислительную активность в сравнении с  $Ni_3S_2$ , становится недостаточным для получения сопоставимых результатов по конверсии САВ при крекинге ЗН в присутствии 0,2 % О-Ni. Вследствие чего, наблюдаются прямые зависимости конверсии асфальтенов от количества предшественника катализатора при крекинге ЗН в присутствии 0,1-0,2 % О-Ni и 0,1-0,5 % мас. Ni.

Использование 0,5 % С-Co и 0,3 % мас. О-Co в качестве предшественников катализаторов для повышения качества тяжелой нефти сопровождается образованием сульфида кобальта состава  $Co_9S_8$  [PDF 03-065-1765] (рисунок 3.5 б). По аналогии с никель содержащими катализаторами были проведены эксперименты по крекингу ЗН при температуре 250 и 300 °С с загрузкой С- Co в количестве 0,5 % мас. По результатам РФА видно, что при 250 °С изменение состава исходной соли не наблюдалось (рисунок 3.5б). Увеличение температуры процесса до 300 °С приводит к разложению предшественника катализатора  $Co(NO_3)_2$  до CoO [PDF 00-048-1749]. Рефлексов, относящихся к фазе  $Co_3O_4$ , не обнаружено, несмотря на присутствие  $NO_2$  и  $O_2$  (продукты разложения  $Co(NO_3)_2$ ) и термодинамическую возможность спонтанного перехода CoO в  $Co_3O_4$  [125]. Образование



оксида кобальта (II) во многом объясняет низкие показатели деструкции высокомолекулярных компонентов нефти в экспериментах с 0,1-0,5 % Co в сравнении с 0,1-0,5 O-Co, ввиду отсутствия подвижного атома кислорода в решетке CoO.

Таким образом, на основании данных анализа фазовых превращений предшественника катализатора и вещественного состава продуктов крекинга ЗН в присутствии 0,1-0,5 % мас. С- Ni, O-Ni, С-Co и O-Co можно сделать следующие выводы:

- каталитически активными частицами являются сульфиды  $Ni_xS_y$  ( $Ni_{10,96}S$ ,  $Ni_9S_8$  и  $Ni_3S_2$ ), образование которых начинается с  $300^\circ C$ , и  $Co_9S_8$ ;
- продуктами разложения нитрата никеля (II) и кобальта (II) в углеводородной среде являются NiO и CoO, которые отличаются по активности при конверсии САВ;
- высокие показатели деструкции асфальтенов при использовании 0,5 % С-Ni и 0,2 % мас. O-Ni в сравнении с 0,3 % мас. O-Co, согласно литературным данным, объясняется большим адсорбционным сродством NiO к асфальтенам, а также низкой энергией активации их конверсии по сравнению с  $Co_3O_4$  [126];
- увеличение конверсии высокомолекулярных компонентов при использовании 0,1-0,5 % O-Co объясняется лучшей окислительной способностью  $Co_3O_4$  в сравнении с CoO, который образуется при крекинге ЗН с 0,1-0,5 % мас. С-Co;
- склонность Co-содержащих систем к снижению выхода масел при крекинге ЗН обусловлена тем, что  $Co_xO_y$  эффективнее при активации связей С-Н в УВ, чем NiO [127].

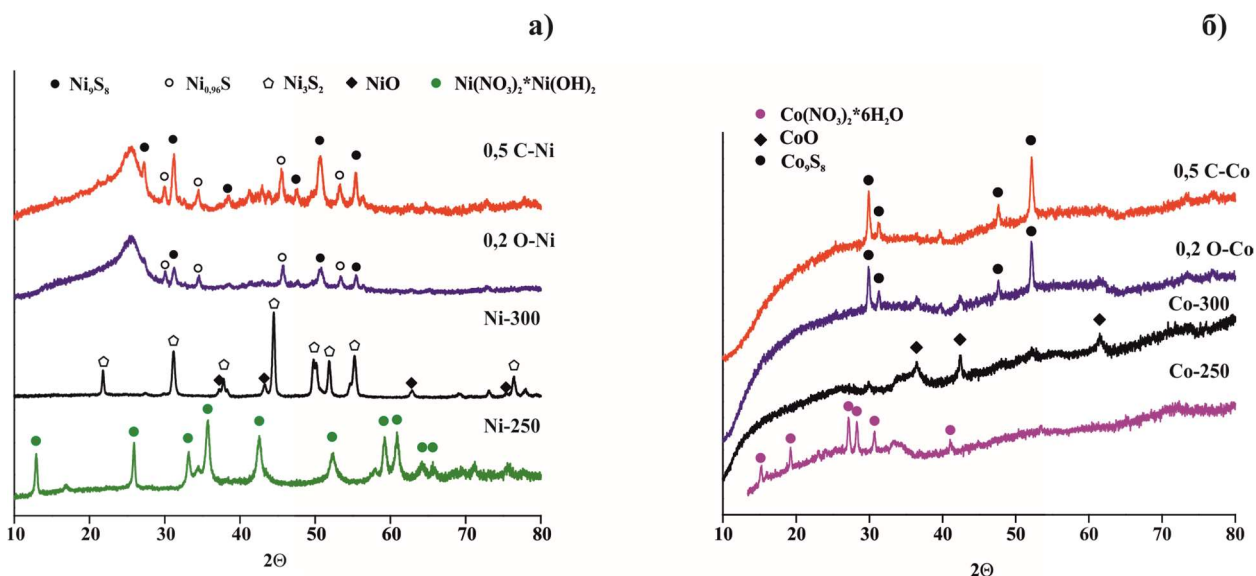


Рисунок 3.5 – Изменение фазового состава предшественников С-Ni (а) и С-Co (б) при крекинге ЗН

На рисунке 3.6 представлены СЭМ снимки катализаторов с коксом, полученных при крекинге ЗН в присутствии 0,5% С-Ni и 0,5 % мас. С-Co. В процессе каталитического

крекинга наблюдается образование кокса губчатого типа [128. 129]. В случае использования 0,5 % мас. С-Ni наблюдается преобладание Ni-содержащих частиц неправильной формы (рисунок 3.6а). При крекинге с 0,5 % мас. С-Co преобладают частицы  $Co_9S_8$  сферической формы (рисунок 3.6б). Морфология данных частиц может быть связана с процессами перераспределения водорода, как описано в работе Tung [46].

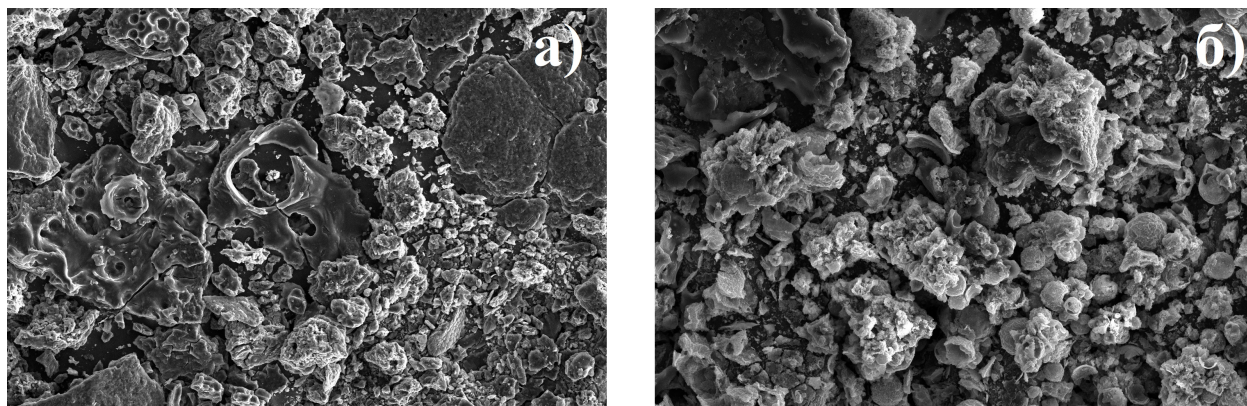


Рисунок 3.6 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге ЗН с С-Ni (а) и С-Co (б)

### 3.1.2. Крекинг в присутствии предварительно растворенных предшественников катализаторов

Для предотвращения возможной агломерации частиц катализатора прекурсоры предварительно растворяли в воде, этаноле и ацетоне. Данные растворители были выбраны ввиду возможного их участия в качестве доноров водорода и как следствие, повышению качества получаемых продуктов.

#### *Водные растворы $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$*

Каталитический крекинг тяжелой нефти в присутствии нитрата никеля, растворенного в воде, сопровождается снижением содержания САВ во всех экспериментах, достигая минимального значения 14,5 % при крекинге с 0,2 % мас. В-Ni (таблица 3.5). Оптимальная загрузка катализатора на основе оксида никеля составляла 0,1 %, при которой наблюдалось увеличение выхода масел до 75,2 % мас. за счет конверсии 52,6 % смол и 32,7 % отн. асфальтенов. С ростом количества катализатора от 0,15 % до 0,5 %, за исключением 0,2 %, деструкция смол и асфальтенов замедляется, и не превышает 35,5 % отн. Эксперимент с 0,2 % В-Ni сопровождается наибольшим снижением содержания асфальтеновых компонентов с 10,4 % до 4,0 % мас. Однако, при этом наблюдается увеличение выхода кокса до 4,6 %, что в среднем выше на 2,5-2,8 % мас. по сравнению с остальными экспериментами (рисунок 3.7а). Крекинг в присутствии воды в количестве 0,37 % (КВ), которое соответствует оптимальному эксперименту 0,1 % мас. В-Ni, сопровождается деструкцией 43,3 % асфальтенов и 27,9 % отн. смол с образованием

дополнительных 4,0 % мас. масел. Суммарный выход побочных продуктов составил 6,5 % (рисунок 3.7а), при этом на газ приходится 5,9 % мас (90,8 % отн.). При сопоставимом количестве асфальтенов в процессе ТК и КВ содержание смол в жидких продуктах КВ выше на 4,5 %, а масел меньше на 2,6 % по сравнению с ТК. В связи с этим, можно сделать вывод о положительном влиянии воды в подавлении коксообразования.

Каталитический крекинг тяжелой нефти в присутствии водного раствора нитрата кобальта позволяет снизить содержание САВ на 46-57 % отн. во всех экспериментах. Минимальное и максимальное значение конверсии асфальтеновых компонентов составило 66 % и 72 % отн. для 0,3 % В-Со и 0,2 % мас. В-Со, соответственно. Несмотря на это, выход масел увеличивается незначительно, и растет в ряду  $0,15 < 0,5 \approx 0,2 < 0,3 < 0,1$  % В-Со с 67,0 % до 72,7 % мас. По аналогии с крекингом тяжелой нефти в присутствии О-Со для В-Со также характерно образование большого количества побочных продуктов 13,3-19,4 % мас. (рисунок 3.7б). Это может свидетельствовать о формировании схожих каталитически активных центров при использовании О-Со и В-Со. Таким образом, оптимальное количество предшественника катализатора В-Со составило 0,1 %, при котором наблюдалось увеличение выхода масел с 68,1 % до 72,7 % и снижение содержания САВ на 17,9 % мас.

Таблица 3.5 – Вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии В-Ni и В-Со

Компонент, мас. %	ЗН	ТК	КВ	Содержание % мас.									
				В-Ni					В-Со				
				0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	68,1	74,7	72,1	75,2	67,4	74,2	67,4	68,1	72,7	67,0	68,7	70,7	68,6
C <sup>2</sup>	21,5	11,0	15,5	10,2	18,4	10,5	14,6	14,6	11,0	10,6	14,2	10,9	13,8
A <sup>3</sup>	10,4	5,9	5,9	7,0	7,9	4,0	6,0	8,4	3,0	3,0	2,9	3,5	3,0

Примечание: 1 – масла, 2 – смолы, 3 –асфальтены

Анализ данных вещественного состава и литературы [53, 130, 131] позволяет предположить влияние воды при крекинге тяжелых нефтей. На первой стадии сильное электростатическое взаимодействие (100-250 кДж/моль) между водой и функциональными группами молекул асфальтенов приводит к образованию эмульсии «вода-масло». По мере роста температуры крекинга обратная эмульсия постепенно разрушается с высвобождением асфальтенов, структурная организация которых отличается от исходной нефти и воды. Реорганизованные асфальтены подвергаются конверсии, вероятно, последовательно с образованием реакционноспособных радикалов, склонных к конденсации в кокс. Однако вода, выступающая в качестве донора водорода, снижает образование кокса за счет обрыва

цепи радикальных реакций [132, 133]. При каталитическом крекинге с В-Ni присутствие воды приводит к появлению конкурирующей реакции диссоциации воды с адсорбцией асфальтенов с последующей их деструкцией на поверхности NiO, образующегося при разложении нитрата никеля в углеводородной среде, что приводит к низким показателям деструкции САВ в сравнении с серией С-Ni [132, 133]. В случае использования кобальт содержащих предшественников катализаторов, растворенных в воде, при разложении возможно, образование  $Co^{3+}$  в среде углеводородного сырья. На это указывает схожий характер изменения вещественного состава при крекинге ЗН с О-Со и В-Со.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга тяжелой нефти в присутствии В-Ni показал увеличение выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью (рисунок 3.7а). Минимальное количество фракций, выкипающих до 360 °С, равно 44,8 % образуется в эксперименте 0,15 % мас. В-Ni. Максимальный выход бензиновой и дизельной фракции 59,3 % наблюдается при использовании в качестве катализатора 0,1 % мас. В-Ni. Содержание светлых фракций при крекинге с В-Ni меняется в ряду 0,15 % < 0,3 % < 0,5 % < 0,2 % < 0,1 % мас., и зависит от эмульсии «вода-масло», которая влияет на деструкцию компонентов выкипающих выше 360 °С.

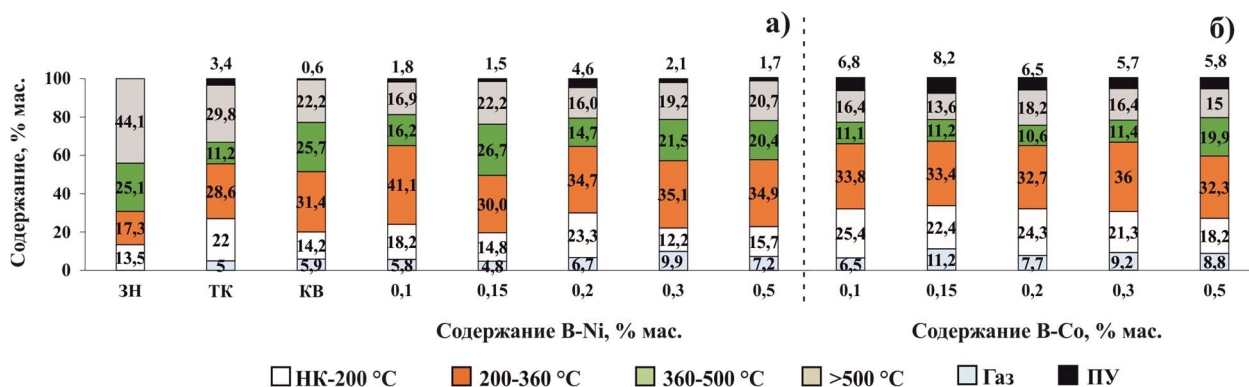


Рисунок 3.7 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов ЗН после каталитического крекинга в присутствии В-Ni(а) и В-Co(б)

Для каталитической системы, предшественником которой был водный раствор нитрата кобальта, выход фракций, выкипающих до 360 °С, составляет 50,5 – 59,2 % мас, достигая максимального значения в эксперименте с 0,1 % мас. (рисунок 3.7б). В-Со. Ввиду высокой активности для системы В-Со характерно образование большего количества бензиновых фракций по сравнению с В-Ni. Крекинг в присутствии воды без предшественника катализатора сопровождается увеличением содержания светлых фракций на 14,8 % мас. по сравнению с исходной нефтью, главным образом за счет дизельной фракции (95,3 % отн.). Это, вероятно, обусловлено тем, что в наличие воды замедляет конверсию компонентов фракций, выкипающих в интервале температур 360-500 °С, на стадии накопления дизельной фракции. Таким образом, согласно данным вещественного и

фракционного состава установлено оптимальное количество В-Ni и В-Co, которое составило 0,1 % и 0,1 % мас., соответственно.

Изменение состава газообразных продуктов (таблица 3.6) согласуется с результатами вещественного состава. Наибольший выход углеводородных газов наблюдается при использовании В-Co, при котором деструкция САВ составила 56 % отн. и снижается в ряду В-Co > ТВ > ТК > В-Ni. Данная тенденция объясняется снижением конверсии асфальтенов в ряду В-Co > ТВ ≈ ТК > В-Ni. Соотношение C<sub>1-2</sub>/C<sub>3-5</sub> газов, которое в предыдущих сериях коррелировало с выходом продуктов уплотнения, увеличивается в ряду ТК < ТВ < В-Ni < В-Co. Содержание СО+СО<sub>2</sub> газов максимально при крекинге в присутствии воды, что может быть следствием протекания реакций парового риформинга [134]. Максимальное количество серосодержащих газов, равное 1,50 %, наблюдается при крекинге в присутствии В-Ni, в то время как при использовании В-Co этот показатель составляет 1,08 % мас.

Таблица 3.6 – Состав газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии В-Ni и В-Co

Газ, % мас.	ТК	КВ	Содержание, % мас.									
			В-Ni					В-Co				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,04	0,06	0,03	0,05	0,04	0,09	0,06	0,03	0,04	0,03	0,07	0,07
СО+СО <sub>2</sub>	0,24	0,64	0,38	0,24	0,57	0,87	0,68	0,45	0,74	0,67	0,78	1,05
C <sub>1</sub>	1,7	1,83	1,74	1,83	2,36	3,52	2,33	2,5	4,07	2,72	3,77	3,49
C <sub>2</sub>	0,93	0,99	0,94	0,59	1,20	1,69	1,13	1,23	2,39	1,52	1,63	1,52
C <sub>3</sub>	0,78	0,78	0,71	0,42	0,83	1,15	0,82	0,75	1,7	1,09	0,93	0,85
C <sub>4-5</sub>	0,63	0,68	0,50	0,39	0,56	0,95	0,68	0,46	1,03	0,72	0,68	0,57
S-сод.	0,68	0,90	1,50	1,26	1,15	1,65	1,50	0,49	0,66	0,61	0,72	0,95
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	2,34	2,51	2,52	2,56	3,22	4,32	3,08	3,52	4,95	3,56	4,78	4,56

Каталитический крекинг сопровождается снижением количества серы в жидких продуктах 0,1 % В-Ni и 0,1 % В-Co, которое составляет 3,01 и 3,10 % мас., соответственно (рисунок 3.8). Из содержания серы в коксе, видно, что сопоставимые результаты с 0,1 % В-Ni по удалению сернистых соединений в случае с 0,1 % В-Co достигается за счет концентрирования их в продуктах уплотнения. На основании данных анализа продуктов крекинга ЗН в присутствии В-Ni и В-Co установлено влияние воды на вещественный и фракционный состав. Предварительное растворение никель и кобальт содержащего предшественника катализатора позволяет снизить количество используемых Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до 0,1 % мас. в пересчете на NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, соответственно. При крекинге ЗН с 0,1 % В-Ni содержание углеводородов увеличивается до 75,2 % мас. за счет деструкции 14,7 %

СAB. Вода в серии В-Ni выступает донором водорода, за счет диссоциации на поверхности NiO и подавляет образование продуктов уплотнения. Облагораживание ЗН в присутствии 0,1 % В-Со сопровождается снижением содержания САВ до 14,0 % с образованием 4,6 % мас. дополнительных количеств углеводов. Схожесть вещественных составов 0,1 % В-Со и 0,3 % мас. О-Со связано с тем, что в присутствии воды, вероятно, разложение  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  сопровождается образованием  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Выход светлых фракций при крекинге ЗН с 0,1 % В-Ni и 0,1 % В-Со увеличивается до 59,3 % и 59,2 % мас., соответственно.

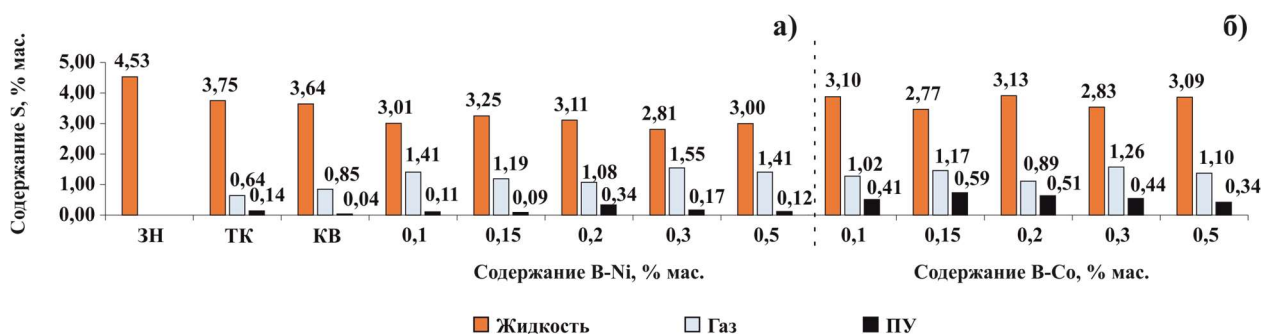


Рисунок 3.8 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии В-Ni (а) и В-Со (б)

#### *Растворение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этаноле*

Крекинг тяжелой нефти в присутствии раствора нитрата никеля в этаноле сопровождается снижением содержания САВ во всех экспериментах (таблица 3.7). По мере увеличения количества катализатора от 0,1 % до 0,5 % наблюдается рост конверсии смол и асфальтенов, достигая максимального значения 55,0 % отн. Исключением является эксперимент с 0,3 % мас. Э-Ni, в котором содержание САВ снизилось на 46 % отн. Это, вероятно, обусловлено преобладанием процессов конденсации над процессами деструкции. Этот факт подтверждается большим выходом кокса при переходе от 0,1 % к 0,3 % Э-Ni, достигая максимального значения 4,3 % мас. Количество газообразных продуктов возрастает по мере увеличения массы используемой каталитической системы. Исходя из полученных данных следует, что оптимальным количеством каталитической системы на основе раствора нитрата никеля в этаноле (1:1 по массе) является 0,2 % Э-Ni (таблица 3.7). В этом эксперименте наблюдается максимальный выход углеводов, который составил 73,8 % при деструкции 6,9 % (66,3 % отн.) асфальтенов и 10,2 % мас. (47,4 % отн.) смол. Сопоставляя результаты крекинга ЗН в присутствии С-Ni и Э-Ni можно предложить, что присутствие этанола замедляет превращение асфальтенов в низкомолекулярные компоненты. Вероятно, это может быть результатом взаимодействия продуктов конверсии этанола с гетероатомными фрагментами асфальтенов. Также стоит отметить, что предварительное растворение предшественника катализатора благоприятно влияет на его



распределение в углеводородной среде, тем самым снижая количество необходимого  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 2,5 раза.

Система Э-Со при каталитическом крекинге тяжелой нефти характеризуется меньшей активностью при конверсии высокомолекулярных компонентов по сравнению с Э-Ni. По мере увеличения количества с 0,1 % до 0,5 % Э-Со содержание САВ снижается с 31,9 % до 22,9 % отн., проходя через минимум в эксперименте с 0,2 % мас. Э-Со. Анализируя изменение вещественного состава, можно предположить о протекании процессов, в большей степени, деструктивного характера. Рост конверсии асфальтенов до 2,2 % в эксперименте с 0,15 % Э-Со приводит к изменению баланса между реакциями деструкции и конденсации и как следствие увеличению выхода кокса до 1,6 % мас. По аналогии с никель содержащими каталитическими системами, влияние этанола или продуктов его конверсии для Э-Со заключается в снижении активности в реакциях разрушения асфальтенов, а также смол, по сравнению с С-Со (таблица 3.1). Исходя из результатов анализа вещественного состава видно, что оптимальным количеством Э-Со является 0,2 %, при котором наблюдалось образование 71,6 % масел при конверсии 9,0 % мас. САВ.

Таблица 3.7 – Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии Э-Ni и Э-Со

Компонент, % мас.	ЗН	ТК	КЭ	Содержание % мас.									
				Э-Ni					Э-Со				
				0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	68,1	74,7	73,9	72,6	72,7	73,8	69,4	71,4	63,3	65,8	71,6	66,6	66,9
C <sup>2</sup>	21,5	11,0	10,6	12,5	10,4	11,3	13,1	11,0	20,6	16,1	13,9	18,1	18,6
A <sup>3</sup>	10,4	5,9	6,7	7,8	7,5	3,5	4,0	3,2	8,7	8,2	9,0	10,1	10,3

Примечание: 1 – масла, 2 – смолы, 3 – асфальтены

Крекинг тяжелой нефти в присутствии этанола (КЭ) в количестве 0,78 %, равному в экспериментах 0,2 % Э-Ni и Э-Со, способствует снижению содержания САВ на 14,6 % по сравнению с исходной нефтью, что на 0,4 % мас. ниже аналогичного показателя при ТК. Однако выход коксоподобных продуктов при КЭ ниже на 1,4 % мас. (41,1 % отн.), чем при ТК. При этом количество газообразных продуктов увеличивается в присутствии этанола до 6,8 % мас. Изменение баланса между побочными продуктами при крекинге ЗН с 0,78 % мас. этанолом, возможно, обусловлено образованием компонентов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> при его конверсии [135, 136]. Одним из продуктов конверсии этанола является ацетатальдегид, карбонильная группа которого может взаимодействовать с гетероатомными фрагментами асфальтенов,

препятствуя их конденсации в кокс [135]. Согласно литературным данным, образование уксусного альдегида усиливается на оксидных катализаторах NiO и CoO, присутствие которых в нашей работе было подтверждено методом РФА (рисунок 3.5) [135, 136, 137].

Фракционный состав жидких продуктов крекинга ЗН в присутствии Э-Ni характеризуется увеличением выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью, достигая максимального значения 62,8 % и 63,1 % в экспериментах с 0,2 % и 0,5 % мас. Э-Ni, соответственно (рисунок 3.9а). Содержание фракций, выкипающих до 360 °С, увеличивается в ряду 0,1 % < 0,15 % < 0,3 % < 0,2 % < 0,5 % Э-Ni. При этом в экспериментах с 0,1 % и 0,15 % Э-Ni прирост топливных фракций наблюдается только по отношению исходной нефти на 15,0 % и 16,3 % мас., соответственно. Анализируя изменения фракционного состава жидких продуктов при крекинге ЗН с Э-Ni, видно, что причиной данного результата является низкий показатель деструкции компонентов масел, выкипающих выше 360 °С, который составляет 10,5 % и 11,7 % мас., соответственно. Увеличение количества катализатора приводит к росту конверсии компонентов фракций, выкипающих выше 500 °С. Как и в случаях с В-Ni и С-Ni присутствие каталитической системы Э-Ni приводит к увеличению соотношения дизельной фракции к бензиновой с 1,3 до 1,8–2,3. Исключением является эксперимент с 0,2 % Э-Ni, для которого этот показатель находится на уровне исходной нефти и ТК, и равен 1,3. Данный факт может быть следствием смещения равновесия в системе « фракции 360 °С ↔ фракции 200-360 °С ↔ фракции НК-200 °С» и увеличения скорости образования бензиновой фракции из дизельной, или равенству скоростей конверсии компонентов по маршрутам «масла > 360 °С → 200-360 °С» и «200-360 °С → НК-200 °С». В экспериментах с 0,3 и 0,5 % Э-Ni выход бензиновых фракций снижается по сравнению с 0,2 % мас. Э-Ni. Это обусловлено тем, что скорость деструкции компонентов по маршруту «200-360 °С → НК-200 °С» замедляется по сравнению с «НК-200 °С → газы».

Крекинг ЗН в присутствии Э-Co сопровождается ростом выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью на 14,8-27,3 % мас (рисунок 3.9б). Содержание фракций, выкипающих до 360 °С, увеличивается при переходе от 0,1 % к 0,2 % Э-Co, достигая максимального значения в 58,1 % мас. Эксперименты с 0,3 % и 0,5 % Э-Co характеризуются меньшими выходами топливных фракций по сравнению с ТК и 0,2 % Э-Co, и составляют 47,8 % и 46,3 % мас., соответственно. В целом, меньшие выходы светлых фракций, по сравнению с Э-Ni, связаны в первую очередь с низкой степенью деструкции САВ, входящих в компоненты высококипящих фракций. Однако для кобальтсодержащих систем, предшественниками которых является  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или его растворы, характерно увеличение выхода светлых фракций за счет конверсии углеводородов с температурой



кипения выше 360 °С. В экспериментах с 0,1 % и 0,15 % мас. Э-Со количество компонентов высококипящих фракций снижается, что приводит к росту выхода легких фракций до 14,2 % и 15,6 % мас. При переходе от 0,2 % к 0,5 % Э-Со не наблюдается увеличения количества фракций НК-200 °С по сравнению с исходной нефтью. Это является результатом замедления деструкции компонентов тяжелых фракций, вероятно, вследствие агломерации предшественника катализатора.

Влияние этанола на фракционный состав было оценено при КЭ, количество которого соответствует оптимальному эксперименту с 0,2 % Э-Ni и 0,2 % мас. Э-Со. При сопоставимом количестве жидких продуктов и САВ, выход топливных фракций при использовании 0,78 % этанола выше на 3,1 % мас. по сравнению с ТК (рисунок 3.9а). Это является следствием большей конверсии компонентов фракции, температура кипения которых выше 500 °С, при КЭ. Вероятно, присутствие этанола в начальной фазе процесса замедляет образование бензиновой фракции из фракции, выкипающей в интервале 200-500 °С.

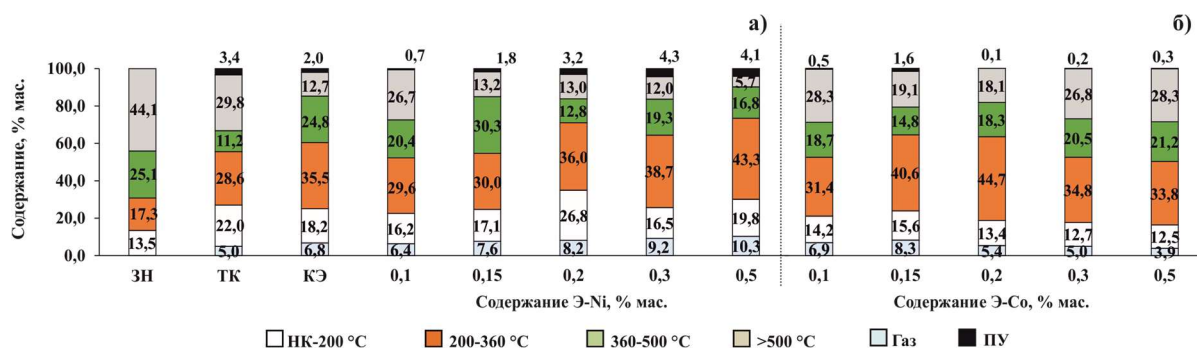


Рисунок 3.9 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов ЗН после каталитического крекинга в присутствии Э-Ni(а) и Э-Со(б)

Согласно данным газовой хроматографии видно, что присутствие этанола в системе приводит к увеличению выхода газов CO+CO<sub>2</sub> и C<sub>1-2</sub> по сравнению с ТК, которые, вероятно, являются продуктами его конверсии [135, 136, 137] (таблица 3.8). Возможность образования C<sub>2</sub> газов из этанола можно оценить по их относительному содержанию в системе. Каталитический крекинг в присутствии Э-Ni сопровождается увеличением выхода газообразных продуктов. По мере увеличения количества используемого предшественника катализатора массовая доля газов C<sub>1-2</sub> возрастает, что связано с процессами dealкилирования САВ, а также, возможной конверсией этанола. Отмечается, что Э-Со способствует снижению газообразования, что обусловлено низкой активностью при деструкции САВ. При этом увеличение количества предшественника катализатора приводит к снижению выхода газообразных продуктов, за исключением эксперимента с 0,15 % мас. Э-Со. Относительное содержание газов C<sub>2</sub> в серии Э-Со выше, чем при использовании С-Со, что связано с наличием в системе этанола (таблица 3.2).

Таблица 3.8 – состав газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии Э-Ni и Э-Co

Газ, % мас.	ТК	КЭ	Содержание, % мас.									
			Э-Ni					Э-Co				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,04	0,03	0,03	0,08	0,06	0,06	0,05	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03
CO+CO <sub>2</sub>	0,24	0,46	0,39	0,61	0,57	0,61	0,79	0,56	0,75	0,66	0,66	0,56
C <sub>1</sub>	1,7	2,11	1,95	2,35	2,84	3,26	3,01	2,18	2,42	1,14	0,85	0,69
C <sub>2</sub>	0,93	2,15	1,65	2,38	2,42	2,85	3,65	2,04	2,58	2,04	2,28	1,79
C <sub>3</sub>	0,78	0,74	0,75	0,75	0,9	0,8	0,86	0,76	0,91	0,49	0,33	0,22
C <sub>4-5</sub>	0,63	0,59	0,77	0,71	0,59	0,74	0,79	0,53	0,87	0,51	0,50	0,27
S-сод.	0,68	0,73	0,86	0,72	0,82	0,88	1,15	0,82	0,73	0,55	0,35	0,35
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	2,34	3,73	3,04	3,98	4,46	5,11	5,22	3,76	3,87	3,18	3,60	4,34

Облагораживание ЗН в присутствии катализаторов на основе соединений никеля (Э-Ni) и кобальта (Э-Co) приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга (рисунок 3.10). Удаление серы из сырья происходит в виде газообразных продуктов (таблица 3.8) и продуктов уплотнения (рисунок 3.10). Активность системы Э-Ni при деструкции САВ в сравнении с Э-Co приводит большей степени обессеривания тяжелого сырья. По мере увеличения количества Э-Ni от 0,1 % к 0,5 % массовая доля серы в жидких продуктах снижается по сравнению с исходной нефтью и ТК, достигая минимального значения 3,01 % мас. Исключением является эксперимент с 0,15 % Э-Ni, в котором содержание серы наибольшее для данной серии, и составляет 3,68 % мас. Это обусловлено замедлением деструкции сернистых компонентов, входящих в состав фракции 360-500 °С. Для системы Э-Co снижение содержания серы из жидких продуктов достигает 7,5-17,7 % отн. При этом увеличение количества катализатора не способствует большей деструкции серосодержащих соединений, которые сконцентрированы в САВ. Данные значения по обессериванию ЗН в присутствии Э-Co согласуются с результатами вещественного состава.

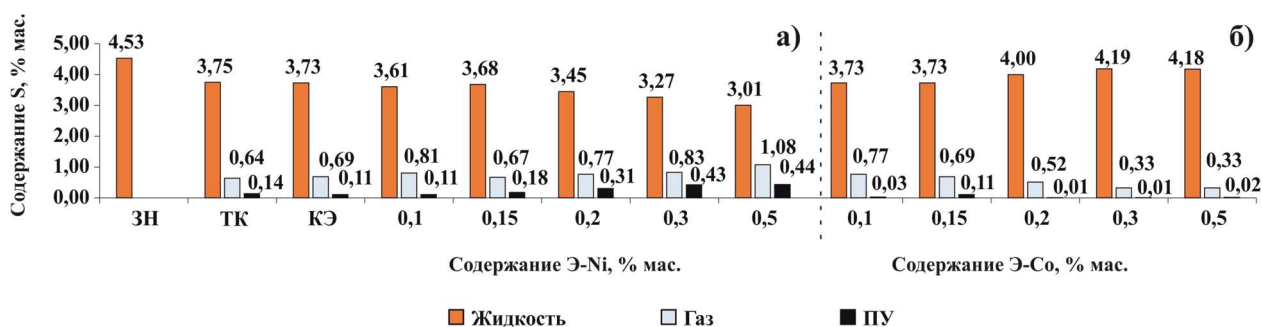


Рисунок 3.10 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии Э-Ni (а) и Э-Co (б)

На основании результатов крекинга ЗН в присутствии никель и кобальт содержащих катализаторов, предшественники которых были растворены в этаноле, продемонстрировано положительное влияние органического растворителя на подавление коксообразования и фракционный состав получаемых продуктов. При этом стоит отметить, что в случае использования системы Э-Ni от 61 % до 91 % отн. разрушенных САВ участвовали в образовании побочных продуктов, в большей степени газообразных. Катализаторы, образующиеся in-situ из Э-Co, отличаются низкой активностью при деструкции высокомолекулярных компонентов (8 % до 28 % отн.), подвергая деструкции масла. Отсутствие возможности образования вторичного карбкатиона из этанола при крекинге ЗН, вероятно, ограничивает его участие в образовании компонентов масел, а также приводит к увеличению выхода газов C<sub>2</sub>. Вследствие чего было проведено исследование по влиянию ацетона на состав продуктов каталитического крекинга ЗН в присутствии Ni и Co, который может способствовать увеличению количества компонентов УВ и снижению коксообразования.

#### *Растворение Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в ацетоне*

Каталитический крекинг тяжелой нефти в присутствии нитрата никеля, растворенного в ацетоне, сопровождается снижением содержания смол и асфальтенов по сравнению с исходным сырьем (таблица 3.9). Облагораживание ЗН при минимальном количестве А-Ni (0,1 %) приводит к конверсии 15 % мас. САВ, которая наблюдалась при ТК. При этом по выходу газообразных продуктов (7,9 %) и кокса (1,3 %) можно судить о преобладании реакций крекинга по отношению к реакциям конденсации (рисунок 3.11а). Рост количества предшественника катализатора до 0,15 % А-Ni способствует максимальному выходу углеводородов (76,7 % мас.) за счет конверсии 50 % отн. САВ. В ряду 0,2 % > 0,3 % > 0,5 % А-Ni содержание масел снижается с 72,6 % до 67,3 %, а доля газообразных продуктов становится больше с 2,9 % до 10,2 % мас. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что при увеличении загрузки А-Ni от 0,2 % до 0,5 % мас. деструкция углеводородов начинает превышать скорость их образования. Оптимальным количеством катализатора, образующегося in-situ из А-Ni, является 0,15 %, при котором выхода масел достигает 76,7 % за счет конверсии 15,8 % мас. САВ с селективностью 54 % отн. В сравнении с предыдущими сериями никель содержащих катализаторов (С-Ni, О-Ni, В-Ni и Э-Ni) присутствие ацетона в эксперименте с оптимальным количеством А-Ni доля побочных продуктов наименьшая (7,2 % мас.). Суммарный выход газа и кокса среди экспериментов, где содержание масел было максимальным снижается в ряду 0,5 % Ni > 0,2 % О-Ni > 0,2 % Э-Ni > 0,1 % В-Ni > 0,15 % А-

Ni. Использование ацетона позволяет замедлить образование продуктов уплотнения из асфальтенов. Вероятно, это обусловлено возможностью блокировки парамагнитных центров асфальтенов, ответственных за конденсацию в кокс, карбонильной группой ацетона [138].

Таблица 3.9 – Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии А-Ni и А-Co

Компонент, % мас.	ЗН	ТК	КА	Содержание % мас.									
				А-Ni					А-Co				
				0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	68,1	74,7	70,2	73,9	76,7	72,6	71,6	67,3	71,3	69,1	70	66,7	60,2
C <sup>2</sup>	21,5	11,0	17,6	10,4	9,7	14,5	12,2	14,7	13,5	14,6	14,3	17,5	23,4
A <sup>3</sup>	10,4	5,9	5,7	6,5	6,4	6,3	8,3	4,7	7,8	9,7	7,8	9,1	8,9

Примечание: 1 – масла, 2 – смолы, 3 –асфальтены

Применение нитрата кобальта (II), растворенного в ацетоне, в качестве предшественника катализатора позволяет снизить количество САВ на 5,3-10,6 % мас. по сравнению с исходной нефтью (таблица 3.9). Исключением является эксперимент с 0,5 % мас. А-Co, для которого содержание САВ больше, чем в исходной нефти на 0,4 % мас. Выход углеводородов увеличить в ряду 0,5 % < 0,3 % < 0,15 % < 0,2 % < 0,1 % А-Co, достигая максимального значения 71,3 % мас. Как и в случае крекинга в присутствии 0,5 % мас. А-Ni, максимальное количество А-Co способствует снижению содержания масел по сравнению с исходной нефтью. Оптимальным количеством А-Co является 0,2 %, при котором конверсия САВ составила 9,8 % с образованием дополнительных 1,9 % мас. углеводородов. Низкая конверсия асфальтенов при крекинге ЗН с С-Co, Э-Co или А-Co по сравнению с аналогичными Ni-содержащими системами, вероятно, связана с подавлением образования активных по отношению к асфальтенам каталитических центров.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга ЗН в присутствии 0,1-0,5 % А-Ni показал рост выхода светлых фракций во всех экспериментах по сравнению с исходным сырьем и ТК (рисунок 3.11а). При использовании 0,1 % и 0,15 % предшественника катализатора А-Ni содержание топливных фракций увеличивается на 28,5 % и 32,5 % мас. по сравнению с исходной нефтью. В экспериментах с 0,2-0,5 % А-Ni суммарное количество фракций, выкипающих до 360 °С, составляет 52,4-58,7 %, и меняется в ряду 0,2 % > 0,5 % > 0,3 % мас. А-Ni. Выход бензиновых фракций увеличивается в присутствии 0,1-0,5 % А-Ni по сравнению с ЗН, проходя через максимум (28,0 %) при

использовании 0,15 % мас. А-Ni. Данный результат в эксперименте с 0,15 % мас. А-Ni достигается за счет оптимального соотношения между скоростями деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С и накопления топливных фракций, в частности бензина. Последующее увеличение количества предшественника катализатора (0,2-0,5 % А-Ni) приводит к снижению выхода фракции НК-200 °С по сравнению с 0,15 % мас. А-Ni. Это может быть результатом изменения направленности процесса в сторону преобладания реакций крекинга фракций НК-200 °С и замедления деструкции компонентов мазута по сравнению с 0,15 % мас. А-Ni.

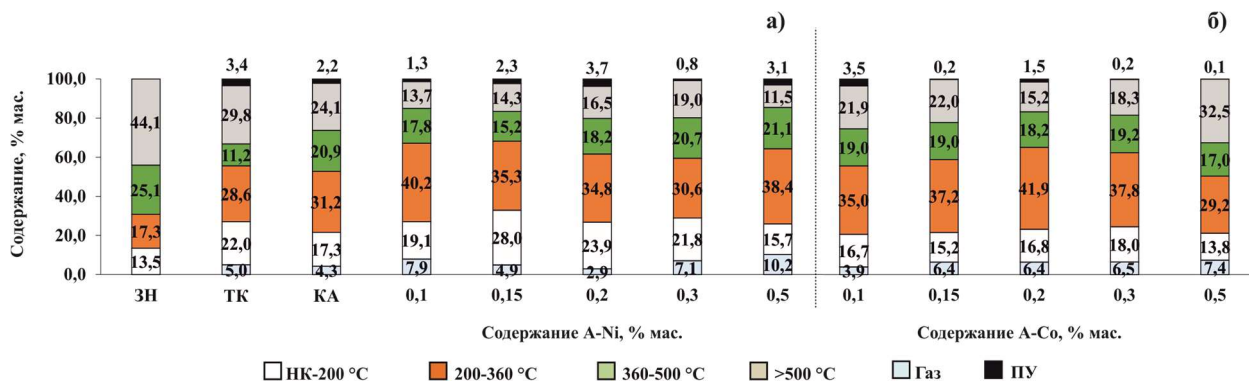


Рисунок 3.11 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов ЗН после каталитического крекинга в присутствии А-Ni(а) и А-Co(б)

Сопоставляя результаты анализа фракционного состава жидких продуктов серии С-Ni и А-Ni, видно, что присутствие ацетона способствует существенному увеличению содержания светлых фракций по сравнению с крекингом ЗН при использовании меньшего количества предшественника катализатора (0,15 % А-Ni и 0,5 % мас. Ni). Такое поведение системы А-Ni возможно за счет равномерного распределения предшественника катализатора в среде углеводородного сырья. В то время как для серии с С-Ni выход светлых фракций находится в прямо пропорциональной зависимости от количества предшественника катализатора, которое влияет на деструкцию САВ (компоненты фракции, выкипающей выше 360 °С).

Крекинг ЗН в присутствии 0,1-0,5 % А-Co сопровождается увеличением выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью, достигая максимального значения 58,7 % в эксперименте с 0,2 % мас. А-Co (рисунок 3.11б). Учитывая низкую конверсию САВ в данной серии, образование дополнительных количеств топливных фракций происходит за счет деструкции компонентов масел, выкипающих выше 360 °С. Содержание светлых дистиллятов увеличивается с 51,7 % до 58,7 % при переходе от 0,1 % к 0,2 % мас. А-Co. В экспериментах 0,3 % и 0,5 % А-Co деструкция компонентов, выкипающих выше 500 °С, замедляется, что приводит к снижению выхода светлых фракций по сравнению с 0,2 % мас. А-Co. Для данной каталитической системы характерен незначительный прирост количества

бензиновых фракций, содержание которых варьируется в интервале от 13,8 % - 18,0 % мас. Такое поведение кобальт содержащих катализаторов наблюдалось в сериях с С-Со и Э-Со.

Для определения степени влияния ацетона на изменение состава продуктов крекинга ЗН, был проведен эксперимент с 0,15 А-Ni, где в качестве растворителя выступал дейтерированный ацетон (0,15 D-A-Ni). Анализ компонентов нефти методом ИК-спектроскопии показал наличие полос поглощения в области 2050–2235 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям связей С-D в насыщенных структурах (рисунок 3.12) [138]. Отсутствие пиков в интервале 2300–2380 см<sup>-1</sup>, свойственных для связей дейтерия с углеродом в ароматических структурах, свидетельствует об участии ацетона в образовании только насыщенных фрагментов масел, смол и асфальтенов.

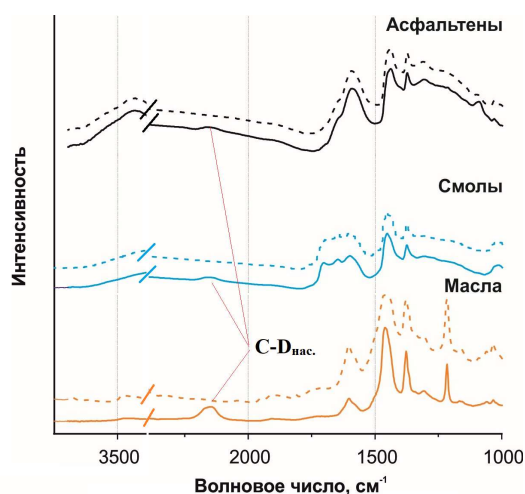


Рисунок 3.12 – ИК-спектры компонентов нефти ЗН в присутствии 0,15 А-Ni (пунктирная линия) и 0,15 D-A-Ni (сплошная линия)

Анализ состава газообразных продуктов показал, что предварительное растворение предшественников катализатора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ацетоне приводит к большему относительному содержанию газов C<sub>3</sub> (таблица 3.10). Это, вероятно, является следствием селективного гидрирования ацетона с последующей дегидратацией пропанола-2 [140, 141,]. Изменение массовой доли углеводородных газов, являющихся продуктами конверсии ацетона, носит сложный характер [142, 143, 144]. В среде углеводородного сырья возможно образование пропана и бензола, а также его гомологов, из ацетона. Это косвенно подтверждается большим выходом бензиновых и дизельных фракций при облагораживании ЗН в присутствии 0,15 % А-Ni и 0,2 % А-Со в сравнении с 0,5 % С-Ni и 0,5 % мас. С-Со [141].

Каталитический крекинг тяжелой нефти сопровождается снижением содержания серы в жидких продуктах (рисунок 3.13). Максимальный показатель десульфуризации 36,2 % отн. достигается при использовании 0,5 % мас. А-Ni, для которого отмечена высокая конверсия асфальтенов (5,7 % мас.). Это способствует образованию большого количества

газов (10,2 %), в том числе и серосодержащих (1,43 % мас.). При крекинге ЗН с оптимальной загрузкой предшественника катализатора 0,15 % А-Ni массовая доля серы снижается с 4,53 % до 3,17 %, что незначительно превышает этот показатель при использовании 0,5 % С-Ni (3,10 % мас.). Основным отличием применения системы А-Ni от С-Ni является удаление серы в большей степени в виде газообразных продуктов.

Таблица 3.10 – Состав газообразных продуктов крекинга ЗН в присутствии А-Ni и А-Co

Выход, % мас.	ТК	КА	Содержание, % мас.									
			А-Ni					А-Co				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,04	0,01	0,05	0,03	0,01	0,03	0,05	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03
CO+CO <sub>2</sub>	0,24	0,24	0,45	0,29	0,13	0,48	0,71	0,56	0,75	0,66	0,66	0,56
C <sub>1</sub>	1,7	1,01	2,68	1,69	0,75	2,57	3,41	2,18	2,42	1,14	0,85	0,69
C <sub>2</sub>	0,93	0,57	1,3	0,71	0,36	0,88	1,54	2,04	2,58	2,04	2,28	1,79
C <sub>3</sub>	0,78	0,79	1,54	0,71	0,44	1,35	2,24	0,76	0,91	0,49	0,33	0,22
C <sub>4-5</sub>	0,63	0,43	0,79	0,31	0,17	0,44	0,72	0,53	0,87	0,51	0,50	0,27
S-сод.	0,68	1,25	1,08	1,16	1,05	1,34	1,52	0,82	0,73	0,55	0,35	0,35
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	2,34	3,73	3,04	3,98	4,46	5,11	5,22	3,76	3,87	3,18	3,60	4,34

Кобальт содержащая каталитическая система характеризуется низкой активностью в процессе десульфуризации ЗН, что связано с незначительными показателями конверсии САВ. Максимальное удаление серы достигается в эксперименте с 0,1 % А-Co, в котором количество САВ снизилось на 10,6 % по сравнению с ЗН, и составляет 0,83 % мас. (18,3 % отн.). Близкими по содержанию серы являются жидкие продукты крекинга ЗН с 0,2 % и 0,5 % А-Co, которое составляет 3,78 % и 3,75 % мас., соответственно. В случае с 0,2 % А-Co результат достигается за счет деструкции 9,8 % САВ, в то время как для эксперимента с 0,5 % А-Co наблюдается аналогичная картина с 0,5 % мас. А-Ni.

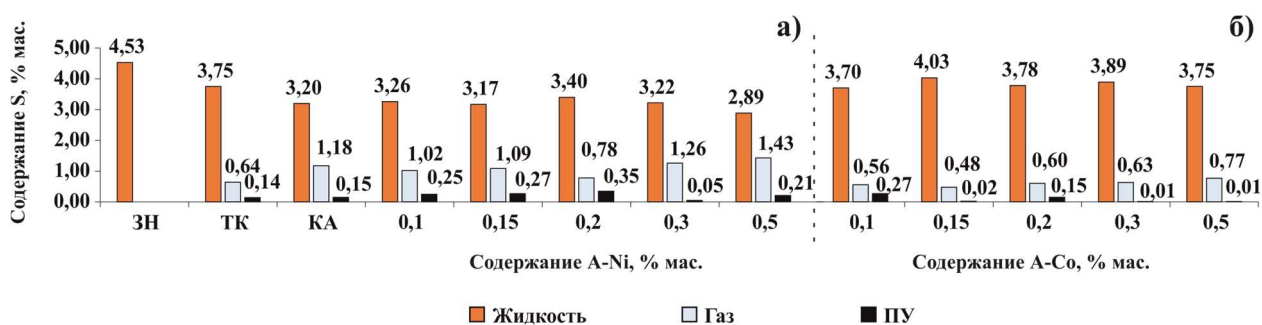


Рисунок 3.13 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии А-Ni (а) и А-Co (б)



Рентгенофазовый анализ коксосодержащего катализатора 0,1 % мас. В-Ni показал наличие фазы  $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$  [PDF 00-050-1791] (рисунок 3.14а). Отсутствие рефлексов при углах  $2\Theta = 27,3, 31,3, 45,7$  и  $53,4$  не исключает формирование аморфного сульфида никеля  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  [00-022-1193]. Аналогичная ситуация наблюдается для образца 0,2 % мас. В-Co, на рентгенограмме которого не обнаружено рефлексов фазы кристаллического сульфида кобальта  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (рисунок 3.14б). Вследствие чего можно предположить, что присутствие воды при крекинге ЗН способствует образованию рентгеноаморфных сульфидов состава  $\text{Me}_9\text{S}_8$ . Использование этанола и ацетона в качестве растворителей для предшественников никель и кобальтсодержащих катализаторов приводит к образованию сульфидов никеля и кобальта состава  $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$  [PDF 00-050-1791],  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  [00-022-1193] и  $\text{Co}_9\text{S}_8$  [PDF 03-065-1765], соответственно. Следовательно, органические растворители не приводят к изменению фазового состава каталитически активных сульфидов никеля и кобальта, которые были идентифицированы в сериях С-Ni, О-Ni, С-Co и О-Co (рисунок 3.5).

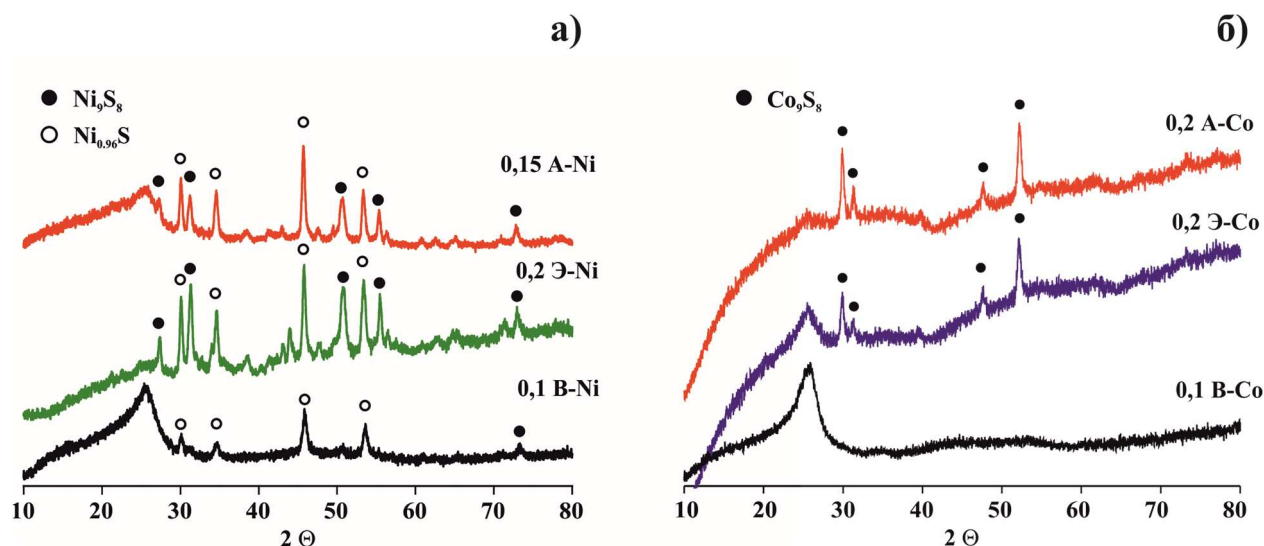


Рисунок 3.14 – Фазовый состав катализаторов, образующихся при крекинге ЗН в присутствии предшественников Ni(а) и Co(б)

Коксосодержащие катализаторы, полученные при крекинге ЗН с 0,15 % А-Ni и 0,2 % А-Co, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии для оценки морфологии образующихся частиц (рисунок 3.15). Присутствие ацетона в случае 0,15 % А-Ni и 0,2 % А-Co приводит к формированию частиц сульфидов металлов, морфология которых схожа с 0,5 % С-Ni и 0,5 % С-Co (рисунок 3.6), соответственно. При этом в эксперименте с 0,15 % А-Ni образуются частицы кокса меньшего размера по сравнению с 0,5 % С-Ni (рисунок 3.6а и 3.15 а). В работе Al-Rashidy [145] это объяснялось стабилизацией предшественников кокса и подавлением реакций конденсации полиароматических углеводородов.



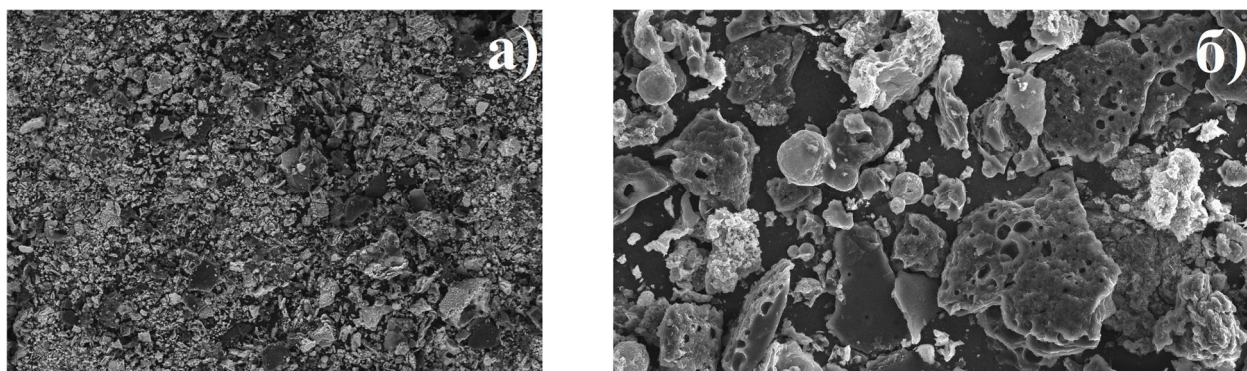


Рисунок 3.15 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге ЗН с А-Ni (а) и А-Co(б)

### 3.1.3. Крекинг тяжелой нефти в присутствии бикомпонентных катализаторов

Крекинг ЗН в присутствии смеси 0,5 % С-Ni + 0,5 % С-Co (NiCo) сопровождается снижением содержания смол и асфальтенов на 8,1 % и 5,3 % мас. по сравнению с исходной нефтью (таблица 3.11). Выход побочных продуктов составил 14,7 % мас. Увеличение доли газообразных продуктов с NiCo по сравнению с предыдущими экспериментами (0,5 % С-Ni и 0,5 % С-Co) связано с присутствием большого количества реакционноспособных компонентов разложения нитратов кобальта и никеля ( $O_2$  и  $NO_2$ ).

Таблица 3.11 – Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии NiCo и А-NiCo

Выход, % мас.	ЗН	ТК	NiCo	А-NiCo
Масла	68,1	74,7	66,8	73,5
Смолы	21,5	11,0	13,4	11,6
Асфальтены	10,4	5,9	5,1	5,7

Выход масел по сравнению с исходной нефтью снижается с 68,1 % до 66,8 % мас., что характерно для Со-содержащих систем. Растворение смеси предшественников катализаторов в ацетоне (А-NiCo) приводит к деструкции 45 % отн. высокомолекулярных компонентов нефти и увеличению выхода углеводородов до 73,5 % мас. Присутствие ацетона в системе препятствует конденсации молекул асфальтенов, что сопровождается снижением выхода нефтяного кокса в 2,5 раза по сравнению с NiCo.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга в присутствии NiCo характеризуется содержанием 54,8 % мас. фракций, выкипающих до 360 °С (рисунок 3.16). Увеличение соотношения дизельной фракции к бензиновой до 2,2 связано с влиянием Со-содержащих катализаторов на процесс крекинга. Использование А-NiCo приводит к увеличению выхода светлых фракций до 66,9 % мас., главным образом за счет деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С, содержание которых снизилось в 2,9 раза

по сравнению с исходной нефтью. Конверсия фракций, выкипающих выше 360 °С, протекает селективно с образованием дизельной и бензиновой фракций, соотношение которых снизилось до 1,4, что характерно для Ni-содержащих катализаторов.

□ НК-200 °С    ■ 200-360 °С    ■ 360-500 °С    ■ >500 °С    □ Газ    ■ ПУ

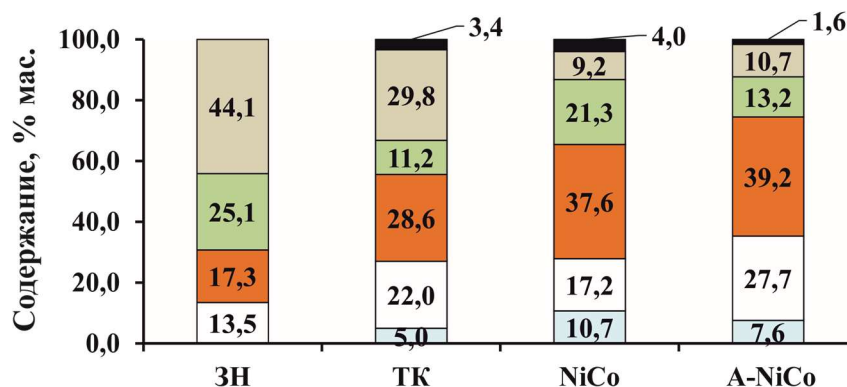


Рисунок 3.16 – Материальный баланс и фракционный состав продуктов крекинга в присутствии смеси предшественников NiCo и A-NiCo

Состав газообразных продуктов крекинга в присутствии смеси 0,5 % C-Ni + 0,5 % C-Co характеризуется высоким содержанием газов CO+CO<sub>2</sub>, что является следствием образования большего количества реакционноспособных газов NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (таблица 3.12). Выход серосодержащих газов увеличивается в 2,2 раза, что связано с образованием каталитически активных продуктов взаимодействия смеси 0,5 % C-Ni + 0,5 % C-Co с тяжелой нефтью (таблица 4). Смесь 0,15 A-Ni + 0,2 A-Co приводит к увеличению соотношения C<sub>1-2</sub> к C<sub>3-5</sub>, что свидетельствует об ускорении реакций крекинга. Присутствие ацетона в реакционной смеси замедляет процесс коксообразования, которое способствует перераспределению серы в побочных продуктах и составляет 1.9 % мас. в газообразных продуктах.

Таблица 3.12 – Состав газообразных продуктов

Газ, % мас.	ТК	Содержание, % мас.	
		NiCo	A-NiCo
H <sub>2</sub>	0,04	0,09	0,07
CO+CO <sub>2</sub>	0,24	1,60	0,56
C <sub>1</sub>	1,7	3,79	2,85
C <sub>2</sub>	0,93	1,77	1,04
C <sub>3</sub>	0,78	1,15	0,73
C <sub>4-5</sub>	0,63	0,79	0,33
S-сод.	0,68	1,49	2,01
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	2,34	3,02	3,67

Удаление серы в процессе крекинга в присутствии смеси 0,5 % С-Ni + 0,5 % С-Co и 0,15 А-Ni + 0,2 А-Co составляет 43,5 % и 44,4 % отн. (рисунок 3.17). Содержание серы в коксе в случае 0,5 % С-Ni + 0,5 % С-Co составляет 0,57 %, в то время как для 0,15 А-Ni + 0,2 А-Co этот показатель равен 0,12 % мас. Снижение количества серы в нефтяном коксе связано с замедлением конденсации высокомолекулярных компонентов нефти, приводящей к образованию нефтяного кокса.

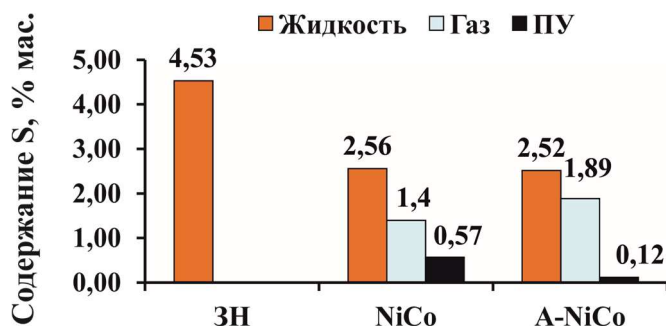


Рисунок 3.17 – Содержание серы в продуктах крекинга ЗН в присутствии NiCo и А-NiCo

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что при крекинге в присутствии смеси 0,15 А-Ni + 0,2 А-Co наблюдается синергический эффект Ni- (проявление активности при деструкции САВ) и Со-содержащих (подавление газо- и коксообразования) катализаторов [126, 146]. Деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов сопровождается образованием 73,5 % углеводородов и 1,6 % мас. нефтяного кокса. Содержание фракций, выкипающих до 360 °С, составляет 66,9 % мас., при соотношении дизельной фракции к бензиновой – 1,4. Конверсия серосодержащих соединений составила 44,4 % отн.

#### *Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия катализатора*

Каталитический крекинг в присутствии NiCo и А-NiCo сопровождается образованием фаз  $Co_9S_8$  [PDF № 651765] и  $Ni_9S_8$  [PDF № 78-1886] (рисунок 3.18а и б). Присутствие в системе  $Co_9S_8$  способствует изоморфному замещению ионов Со на Ni [147]. Вследствие чего сульфид никеля  $Ni_9S_8$  не подвергается диспропорционированию с образованием сульфида никеля  $Ni_{0,96}S$ . Подтверждением изоморфного замещения ионов кобальта на ионы никеля является снижение интенсивностей рефлексов  $Ni_9S_8$  и увеличение параметров элементарной ячейки  $Co_9S_8$ . Сульфид кобальта  $Co_9S_8$  со структурой пентландита характеризуется параметром  $a = 9,90 \text{ \AA}$ , который не зависит от предварительного растворения Со в ацетоне. Присутствие соединений никеля в системе приводит к изоморфному замещению ионов кобальта ионами никеля в структуре пентландита кобальта, что сопровождается увеличением параметра  $a$  [147, 148]. Для сульфида кобальта  $Co_9S_8$ , образовавшегося в системе NiCo и NiCoAc, постоянная решетки

а составляет 9,95 Å и 9,93 Å, соответственно. Замещение ионов Co в  $\text{Co}_9\text{S}_8$  приводит к появлению фаз  $\text{NiCo}_8\text{S}_8$  и, возможно,  $\text{Ni}_2\text{Co}_7\text{S}_8$ , которые способствуют более глубокой степени гидроочистки углеводородного сырья, что подтверждается снижением содержания серы в жидких продуктах с 4,53 до 2,52 % мас [147].

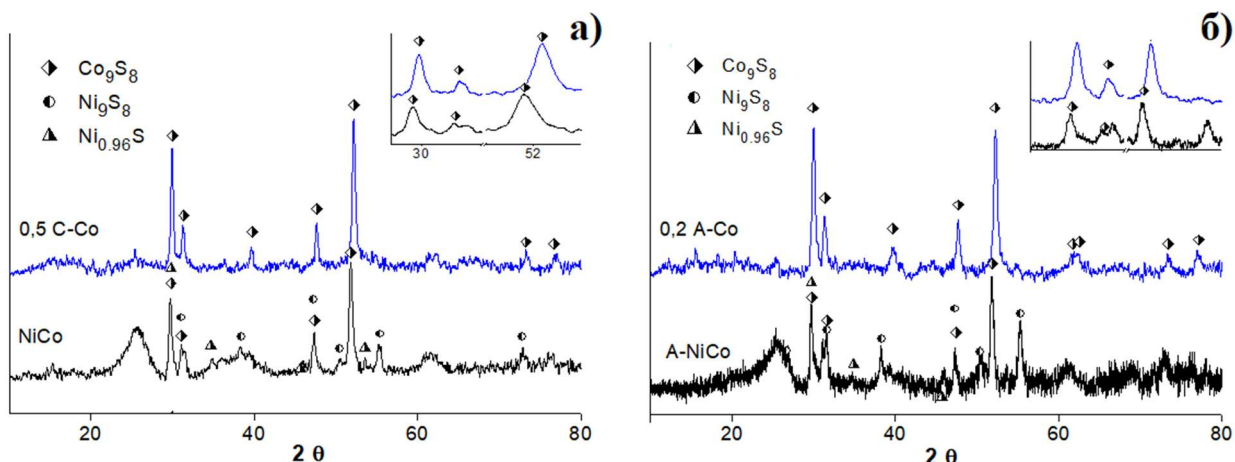


Рисунок 3.18 – Фазовый состав катализаторов, образующихся при крекинге ЗН в присутствии смеси предшественников NiCo(a) и A-NiCo(б)

Крекинг тяжелой нефти в присутствии смесей NiCo и A-NiCo приводит к образованию Ni- и Co-содержащих частиц неправильной и сферической формы. На поверхности (рисунок 3.19а и в) частиц одновременно присутствуют Ni, Co и S. Возможно, это связано с образованием смешанных сульфидов  $\text{NiCo}_8\text{S}_8$  и  $\text{Ni}_2\text{Co}_7\text{S}_8$ , как описано в работе Bezverkhyy [147]. Стоит отметить, что при использовании NiCo и A-NiCo образуется кокс губчатого типа, который ранее был описан в 3.1.1 и 3.1.2 (рисунок 3.19г и е).

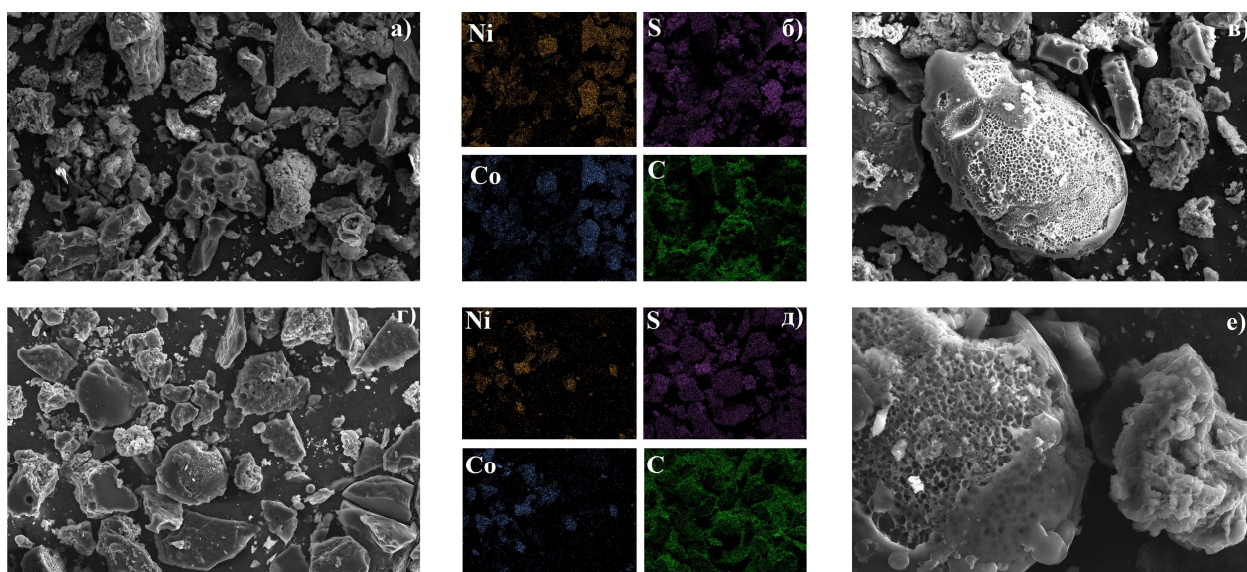


Рисунок 3.19 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге ЗН с NiCo (а,б) и A-NiCo (в,г)



### 3.1.4. Изменение углеводородного состава масел и бензиновых фракций после каталитического крекинга зюзеевской нефти

Крекинг ЗН в присутствии 0,15 А-Ni и 0,15 А-Ni+0,2 А-Co (А-NiCo) сопровождается увеличением выхода бензиновых фракций до 28,0 % и 27,7 % мас., соответственно. Вследствие чего методом жидкостной хроматографии был проанализирован их состав для изучения превращений компонентов нефти, образующих основные группы соединений бензиновых фракций (таблица 3.13). По данным хроматографии видно, что увеличение содержания бензиновых фракций при каталитическом крекинге ЗН с 0,15 А-Ni и 0,15 А-Ni+0,2 А-Co обусловлен в первую очередь накоплением насыщенных УВ (н-парафинов, изо-парафинов и нафтенов). Образование н-парафинов и изо-парафинов является следствием крекинга длинноцепочечных углеводородов, а также за счет dealкилирования САВ и полиароматики при их деструкции. Помимо этого, на образование изо-парафинов может оказывать влияние ацетон, превращение которого в углеводородной среде проходит через образование карбкатиона  $C_3H_7^+$  [144]. Различия в составе бензинов, полученных при крекинге ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo, заключается в меньшем содержании олефинов в образце А-NiCo. Это является следствием присутствия Со-содержащего катализатора в системе, который способствует процессу переноса водорода. Присутствие кобальта способствует снижению содержания серы в составе бензиновых фракций.

Таблица 3.13 – Состав бензиновых фракций, полученных при крекинге ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo

Выход	ЗН	0,15 А-Ni	А-NiCo
	Содержание, % мас. (% отн.)		
S	0,08	0,36	0,26
н-парафин	3,7 (27,4)	7,7 (27,5)	8,8 (31,9)
изо-парафин	5,0 (37,0)	9,7 (34,6)	9,9 (35,9)
ароматика	1,9 (14,1)	3,0 (10,7)	2,4 (8,7)
нафтены	2,7 (20,0)	4,8 (17,1)	5,4 (19,6)
олефины	0,2 (1,5)	2,8 (10,0)	1,1 (4,0)
ОЧ <sup>1</sup>	75,2	84,6	82,7

Примечание: 1 – октановое число

При термическом крекинге ЗН выход масел увеличивается по сравнению с исходной нефтью на 6,6 % мас. (таблица 3.14). Среди углеводородов наибольший прирост наблюдается у моноароматических и насыщенных углеводородов на 7,5 и 3,5 % мас., соответственно. Накопление моноаренов, вероятно, обусловлено отрывом структурных

блоков смол, содержащих одно ароматическое кольцо, в процессе крекинга тяжелой нефти. Увеличение насыщенных компонентов происходит либо за счет отрыва алкильных заместителей от высокомолекулярных компонентов нефти (полиароматических УВ, смол или асфальтенов), либо разрушением их молекул с высвобождением нафтеновых фрагментов.

При каталитическом крекинге в присутствии 0,5 С-Ni содержание масел составляет 75,9 % мас. вследствие высокой деструкции САВ. Рост количества насыщенных компонентов на 8,6 % мас. может быть связан с активным протеканием вышеупомянутых реакций. При использовании 0,5 С-Co накопление компонентов масел замедляется по сравнению с экспериментом с 0,5 С-Ni. Незначительно снижается содержание би- и триаренов за счет реакций конденсации по пути «ПАУ → смолы → асфальтены». При совместном присутствии никель- и кобальт содержащих катализаторов (NiCo) выход масел остается на уровне исходной нефти, что обусловлено активным протеканием реакций крекинга, приводящих к снижению количества насыщенных компонентов и увеличению количества газообразных продуктов. При совместном присутствии никель- и кобальт содержащих катализаторов реакции крекинга протекают интенсивнее (таблица 3.12), что сказывается на групповом составе масел, количество которых аналогично содержанию в исходной нефти. Таким образом большая часть газообразных продуктов, образуется из насыщенных УВ, содержание которых составляет 24,4 % мас. Содержание ароматических УВ в маслах коррелирует с экспериментами 0,5 С-Ni и 0,5 С-Co.

Таблица 3.14 – Групповой углеводородный состав масел ЗН

Образец	Содержание УВ, % мас.					
	Выход	Насыщенные	Ароматические компоненты			
			Моно-	Би-	Три-	Поли-
ЗН	68,1	24,6	8,3	7,5	6,7	21,0
ТК	74,7	28,1	15,8	7,5	5,6	17,7
0,5 С-Ni	75,9	33,2	10,5	7,7	9,1	15,4
0,5 С-Co	73,4	29,5	13,3	6,0	5,6	19,0
NiCo	66,8	24,4	12,7	5,3	8,1	16,3
КА	70,2	21,9	15,2	8,3	8,6	16,2
0,15 А-Ni	76,7	29,9	13,5	7,6	5,5	20,2
0,2 А-Co	70,0	31,6	8,7	11,9	7,1	10,7
А-NiCo	73,5	27,3	22,0	8,3	4,5	11,4

Термический крекинг с чистым ацетоном приводит к увеличению количества масел на 2,1 % мас. по сравнению с исходной нефтью. В присутствии ацетона вероятно протекают реакции ароматизации нафтеновых циклов с образованием моно-, би- и три- ароматических УВ. В присутствии 0,15 А-Ni по сравнению с С-Ni в маслах содержится больше моно- и полиароматических УВ на 4,7 и 4,8 % мас. соответственно. В то же время выход насыщенных УВ в присутствии А-Ni меньше, как и выход газообразных продуктов, что указывает на некоторое замедление разрыва связей С-С в САВ и полиароматических УВ. При использовании 0,2 А-Со содержание масел увеличивается незначительно по сравнению с ЗН. Стоит отметить, что в составе жидких продуктов содержание, относительно всех экспериментов ЗН: насыщенных и биароматических УВ практически максимальное, а моно- и полиароматических УВ минимальное. Это косвенно подтверждает предположение, что кобальтсодержащий катализатор способствует в большей степени конверсии именно компонентов масел, а потом САВ. В маслах, выделенных из жидких продуктов крекинга ЗН при использовании А-NiСо, содержится практически 70 % отн. насыщенных и моноароматических УВ. Суммарное содержание три- и полиароматических УВ не превышает 15 % мас., что является минимальным значением среди всех экспериментов.

На основании представленных данных группового УВ состава масел, видно, что при деструкции САВ ЗН образуются из фрагментов, входящих в состав насыщенных и моноароматических УВ. Полиароматические УВ участвуют в образовании вторичных смол, и далее асфальтенов.

### **3.1.5. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга ЗН**

Смолы, выделенные из исходной Зюзеевской нефти, преимущественно состоят из 2 блоков с усредненным составом  $C_{59,4}H_{83,5}N_{0,6}S_{2,2}O_{1,1}$  и молекулярной массой 893 а.е.м. (таблица 3.15). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 39-40 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что почти половина колец в молекуле ароматические при общем факторе ароматичности 33,8 %, что свидетельствует о низкой степени сконденсированности молекулы. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах ( $C_n$ ) составляет 21,2 при средней длине ( $n$ ) 4,33. Усредненная молекула исходных смол содержит 2 атома серы и 1 атом кислорода, соответственно, в то время как 1 атом азота приходится на две молекулы.

Существенно отличаются по своим характеристикам смолы, образующиеся после термического крекинга ЗН. Усредненные молекулы смол после ТК преимущественно являются одноблочными, состав которых соответствует формуле  $C_{34,7}H_{40,6}N_{0,7}S_{1,0}O_{2,1}$ . Число атомов углерода, приходящихся на один структурный блок, составляет около 28

атомов углерода, что на 11-12 меньше, чем для молекул смол исходной нефти. Количество нафтеново-ароматических циклов в блоке остается равным 5-6 с небольшим преобладанием  $K_a$  (3,2). За счет активно протекающих реакций деалкилирования  $C_n$  и  $n$  снижается с 21,2 до 5,8 и с 4,33 до 2,98, соответственно. Это приводит к росту фактора ароматичности с 33,8 до 49,6 %.

После каталитического крекинга нефти с 0,5 C-Ni количество блоков в смолах снижается с 2 до 1 по сравнению с ЗН. Усредненные молекулы смол имеют состав  $C_{31.3}H_{35.1}N_{0.7}S_{0.9}O_{1.3}$  и характеризуются ММ 469 а.е.м. Их структурные блоки укрупняются за счет реакций конденсации и ароматизации: при  $K_o = 6,7$ ,  $K_a = 4,2$ . По сравнению с ТК значения  $C_n$  и  $n$  больше, что свидетельствует о замедлении процессов деалкилирования или участия компонентов масел с образованием смол. Молекула становится более сконденсированной, на что указывает значение фактора ароматичности. Количество атомов азота и серы в структурном блоке увеличивается в среднем в 2 раза по сравнению с исходными смолами.

Таблица 3.15 – Структурно-групповые характеристики усредненных молекул смол ЗН

Образец	ММ	$m_a$	$n$	$f_a$	На структурный блок							
					C	$C_n$	$K_o$	$K_a$	$K_n$	N	O	S
ЗН	893	1,5	4,3	33,8	39,6	13,9	5,7	2,7	3,0	0,4	2,9	0,4
ТК	533	1,2	3,0	49,6	28,9	4,7	5,6	3,2	2,4	0,6	1,7	0,9
0,5 C-Ni	469	1,0	3,0	51,4	31,3	7,7	6,7	4,2	2,5	0,7	1,3	0,9
0,5 C-Co	537	1,1	3,3	41,5	31,4	10,0	5,7	2,9	2,8	0,5	1,8	0,9
NiCo	409	1,4	3,3	40,8	20,0	6,5	3,3	1,5	1,8	0,3	0,5	0,5
0,15 A-Ni	519	1,8	2,8	50,3	18,3	4,3	3,0	1,4	1,6	0,3	1,4	0,5
0,2 A-Co	419	1,5	3,4	60,4	18,5	4,1	5,4	4,3	1,1	0,5	0,7	0,7
A-NiCo	628	1,3	3,4	44,1	31,3	9,7	5,6	3,0	2,6	0,5	1,4	0,9
КА	500	1,1	3,2	46,1	30,4	6,2	5,8	3,2	2,5	0,5	0,8	0,9

Примечание:  $C_n$  – углерод в алифатических фрагментах; Количество колец;  $K_o$  – общее,  $K_a$  – ароматических,  $K_n$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах,  $m_a$  – количество структурных блоков в молекуле,  $n$  – длина алифатических заместителей в атомах, ММ – молекулярная масса.

Использование катализатора 0,5 C-Co приводит к образованию одноблочных молекул смол с ММ 537 а.е.м., состав которых описывается формулой  $C_{35.0}H_{44.9}N_{0.6}S_{1.0}O_{2.0}$ . Общее количество колец ( $K_o$ ) составляет 6,3, практически, при равном соотношении ароматических и нафтеновых. При равенстве значений  $n$  в средней молекуле для 0,5 C-Co



и 0,5 C-Ni количество углерода в алкильных фрагментах  $C_n$  больше для 0,5 C-Co, что может указывать, как на большую активность 0,5 C-Ni в реакциях деалкилирования.

Крекинг ЗН в присутствии смеси предшественников 0,5 C-Co + 0,5 C-Ni (NiCo) сопровождается образованием преимущественно одноблочных молекул смол с ММ 409 а.е.м. и усредненным составом  $C_{27.9}H_{37.2}N_{0.4}S_{0.6}O_{0.7}$ . По сравнению с усредненными молекулами смол, выделенных из продуктов крекинга ЗН с 0,5 C-Co и 0,5 C-Ni, количество атомов углерода на один структурный блок наименьшее и составляет 20 атомов, которые объединены в 3 нафтено-ароматических кольца. Количество атомов углерода в алкильных фрагментах на структурный блок снижается с 13,9 до 6,5 при средней длине алифатических заместителей равной 3,3. Сопоставляя результаты анализа вещественного и группового составов и структурно-групповых характеристик можно предположить, что исходные молекулы смол, содержащие в среднем по 8-9 ароматических и нафтеновых колец, при каталитическом крекинге с 0,5 C-Co и 0,5 C-Ni разрушаются с образованием ароматических УВ.

Крекинг ЗН в присутствии ацетона без катализатора приводит к образованию одноблочных молекул смол с ММ 500 а.е.м. со усредненным составом  $C_{33.7}H_{41.1}N_{0.6}S_{1.0}O_{0.9}$ . Количество атомов углерода в структурном блоке составляет 30-31, которые образуют 6 нафтено-ароматических циклов. При равенстве количества колец на структурный блок смол ТК и А фактор ароматичности при крекинге ЗН с ацетоном меньше и составляет 46,1 %, что указывает на большую сконденсированность молекулы.

При использовании 0,15 А-Ni смолы ЗН становятся преимущественно двухблочными с количеством нафтено-ароматических колец в структурном блоке равным 3, с небольшим преобладанием нафтеновых колец. Молекулярная масса смол по сравнению с исходными снижается с 893 до 519 а.е.м. Количество атомов углерода в алифатических заместителях на блок снижается с 13,9 до 4,3 при усредненной длине 2,8, что свидетельствует о протекании реакций деалкилирования. При крекинге ЗН с 0,15 А-Ni по сравнению с 0,5 C-Ni смолы характеризуются меньшим количеством колец, что обусловлено замедлением реакций циклизации и ароматизации. Присутствие ацетона способствует большей деструкции серо- и азотсодержащих фрагментов смол.

Использование кобальт содержащей каталитической системы (0,2 А-Co) приводит к образованию смол с ММ 419 а.е.м., состоящих из одного или двух блоков. В отличие от 0,5 C-Co для смол, полученных при крекинге с 0,2 А-Co, наблюдается увеличение фактора ароматичности с 41,5 % до 60,4 %, что обусловлено образованием высококонденсированной системы. Количество нафтено-ароматических колец, приходящихся на структурный блок, составляет 5, четыре из которых образуют конденсированное ароматическое ядро. Данное

изменение структурно-групповых характеристик смол, вероятно, связано с участием полиароматических УВ в образовании вторичных смол.

При крекинге в присутствии смеси 0,15 А-Ni и 0,2 А-Co (А-NiCo) смолы становятся преимущественно одноблочными с 5-6 нафтено-ароматическими кольцами, из которых 53,6 % являются ароматическими. Молекулярная масса смол, по сравнению с исходными, снижается с 893 до 628 а.е.м. В данной молекуле смол наблюдается высокое количество атомов углерода в алифатических фрагментах составляет 9,7. Среди всех экспериментов с использованием ацетона фактору ароматичности минимален и равен – 44,1 %.

Асфальтены, выделенные из исходной нефти, преимущественно состоят из 4 блоков со усредненным составом  $C_{128}H_{146.5}N_{2.5}S_{3.3}O_6$  и молекулярной массой 1920 а.е.м. (таблица 3.16). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 33-34 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что почти половина атомов углерода, находится в ароматических структурах (48.5 %). Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах ( $C_n$ ) составляет 33.6 при средней длине ( $n$ ) 3,56. Также исходные асфальтены содержат от 2 до 3 атомов азота, по 3 – серы и до 6 – кислорода. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых кислот и сложноэфирных мостиков, связывающих структурные блоки молекул [130].

Существенно отличаются по своим характеристикам асфальтены, полученные после термического крекинга нефти. Усредненные молекулы асфальтенов, выделенные из продуктов термического крекинга нефти, являются одно- или двухблочными со средним составом  $C_{51.8}H_{45.2}N_{1.3}S_{1.3}O_{3.4}$ . При этом на один структурный блок приходится около 27 атомов углерода (т.е. на 6-7 меньше, чем для асфальтенов исходной нефти). За счет реакций ароматизации, протекающих при термическом крекинге, среднее количество  $K_o$  в одном блоке увеличивается с 6,5 до 6.9 (количество  $K_a^*$  возрастает, а  $K_n^*$  снижается). Это приводит к увеличению фактора ароматичности до 66.1 %. За счет активно протекающих реакций деалкилирования и циклизации  $C_n$  и  $n$  снижается с 33.6 до 5.2 и с 3.6 до 2.5, соответственно [130].

После каталитического крекинга нефти с никелевым катализатором молекулы асфальтенов становятся преимущественно двухблочными, имеют средний состав  $C_{59.8}H_{51.7}N_{1.5}S_{2.1}O_{2.3}$  и характеризуются значением ММ 895 а.е.м. Структурные блоки таких молекул укрупняются за счет реакций конденсации и ароматизации, как при ТК. Значения  $C_n$  и  $n$  находятся на уровне асфальтенов после термокрекинга. Значительные отличия от ТК

наблюдаются по содержанию гетероатомов: количество атомов кислорода снижается с 2,4 до 1,5, а серы увеличивается с 0,9 до 1,3 [122].

Таблица 3.16 – Структурно-групповые характеристики усредненных молекул асфальтенов ЗН

Образец	ММ	m <sub>a</sub>	n	f <sub>a</sub>	На средний структурный блок							
					C <sub>п</sub>	K <sub>o</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>н</sub>	N	O	S	S
ЗН	1920	3,8	3,6	48,5	8,8	6,5	4,1	2,4	0,6	1,6	33,7	0,9
ТК	782	1,4	2,5	66,1	3,8	9,6	7,0	2,6	0,9	2,4	37,0	0,9
0,5 С-Ni	895	1,6	2,5	66,8	4,9	9,3	6,8	2,5	0,9	1,5	37,3	1,3
0,5 С-Co	943	1,3	2,8	62,2	8,6	12,1	8,9	3,2	1,1	1,8	48,2	1,7
NiCo	866	1,6	2,8	64,1	6,2	9,1	6,8	2,3	0,9	1,0	36,6	1,3
0,15 А-Ni	1033	1,5	2,8	65,0	7,9	12,3	9,3	3,0	1,1	1,5	18,3	1,7
0,2 А-Co	1085	1,4	2,9	63,5	9,3	13,5	10,2	3,3	1,5	1,9	18,5	1,9
А-NiCo	1074	1,4	2,8	64,4	7,0	13,7	10,4	3,3	1,3	2,6	31,3	1,9
АК	1360	1,8	2,8	64,5	4,4	12,8	9,5	3,3	1,2	2,5	30,4	1,8

Примечание: C<sub>п</sub> – углерод в алифатических фрагментах; Количество колец: K<sub>o</sub> – общее; K<sub>a</sub> – ароматических; K<sub>н</sub> – насыщенных; f<sub>a</sub> – доля атомов углерода в ароматических фрагментах, m<sub>a</sub> – количество структурных блоков в молекуле, n – длина алифатических заместителей в атомах, ММ – молекулярная масса.

Использование катализатора на основе кобальта, как описывалось выше (таблица 3.1) не способствует значительному снижению содержания асфальтенов в жидких продуктах. При этом, исходя из данных структурно-группового анализа, средние молекулы асфальтенов претерпевают значительные изменения, и эти закономерности схожи со смолами. Данные молекулы асфальтенов одноблочные, характеризуются ММ = 943 а.е.м. и средним составом C<sub>62,9</sub>H<sub>57,1</sub>N<sub>1,5</sub>S<sub>2,2</sub>O<sub>2,4</sub>. Общее количество колец (K<sub>o</sub>) на структурный блок составляет 12,1, из которых более 70 % это ароматические. Однако при таком преобладании ароматических колец в молекуле, фактор ароматичности меньше на 4,6 %, чем для асфальтенов после крекинга нефти с С-Ni. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C<sub>п</sub>) и их длина (n) в средней молекуле больше, чем в асфальтенах 0,5 С-Ni и ТК [122].

Каталитический крекинг в присутствии смеси предшественников 0,5 С-Ni и 0,5 С-Co способствует образованию одно и двухблочных молекул асфальтенов со средним составом C<sub>58,6</sub>H<sub>52,5</sub>N<sub>0,9</sub>S<sub>1,3</sub>O<sub>1,0</sub> и ММ = 866 а.е.м. Количество нафто-ароматических колец на структурный блок увеличивается на 2,6 по сравнению с исходной нефтью и составляет 9,1. Доля ароматических колец составляет 75,5 %, при этом фактор ароматичности равен

64,1 %, что свидетельствует об образовании сконденсированной системы. Количество атомов углерода в алкильных заместителях в среднем структурном блоке снижается до 6,2 при средней длине ( $n$ ) равной 2,8. Содержание гетероатомов в средней молекуле асфальтенов по сравнению с исходными асфальтенами становится меньше.

Использование предшественника никель содержащего катализатора, растворенного в ацетоне, приводит к образованию одно- и двухблочной молекулы с ММ 1033 а.е.м. и средним составом  $C_{69,7}H_{60,4}N_{1,7}O_{2,1}S_{2,5}$ . Количество атомов углерода в структурном блоке составляет 46,5, которые объединены в 12 нафтено-ароматических кольца. Протекание реакций деалкилирования и циклизации приводит к снижению  $C_p$  (на средний структурный блок) с 8,8 до 7,9 и  $n$  с 3,6 до 2,8, соответственно. В сравнении с 0,5 C-Ni можно судить, что в данном случае ацетон способствует увеличению среднего структурного блока молекул асфальтенов [138].

После крекинга ЗН в присутствии 0,2 % А-Со молекулы асфальтенов становятся одно- или двухблочными со средней ММ = 1085 а.е.м. Для А-Со наблюдается схожая закономерность по увеличению структурного блока, как и в случае никеля. Структурный блок асфальтенов содержит 53 атома углерода объединенных в 3 нафтеновых и 10 ароматических циклов. Низкое атомное соотношение Н/С (0,88) в совокупности с высоким показателем фактора ароматичности свидетельствует об участии сульфида кобальта, который образуется при крекинге ЗН, в процессе переноса водорода от тяжелых компонентов к легким. При одновременном присутствии никеля и кобальта (0,15 А-Ni и 0,2 А-Со) сохраняется закономерность образования высоконденсированной молекулы асфальтенов за счет процессов деалкилирования, ароматизации и переноса водорода, приводящих к низкому значению атомного соотношения Н/С [138].

Исходя из совокупности данных по составу продуктов крекинга, можно предположить, что деструкция САВ приводит к образованию газообразных продуктов, а также компонентов, входящих в состав насыщенных и моноароматических УВ, данные УВ входят в состав бензиновых и дизельных фракций. Никелевый прекурсор катализатора, растворенный в ацетоне, вероятно способствует образованию вторичных смол из моно- и биароматических УВ, тогда как кобальтовый прекурсор способствует образованию вторичных смол преимущественно из полиароматических УВ. Данная зависимость наблюдается и для вторичных асфальтенов, которые образуются из смол. Так в присутствии А-Со или смеси А-NiСо соотношение  $K_a/K_n$  выше, чем для А-Ni.

Методом электронной спектрофотометрии был осуществлен сравнительный анализ устойчивости полученных жидких продуктов крекинга к осаждению асфальтенов [149]. На рисунке 3.20 приведены динамические кривые изменения оптической плотности образцов,

полученные при добавлении н-гексана к раствору нефтей в толуоле. Из сопоставления полученных кривых следует, что наиболее устойчивыми являются жидкие продукты, полученные с использованием соли никеля. Для этих характерно плато на динамической кривой в интервале 5-24 минуты, что объясняется стабильностью агрегированных частиц асфальтенов. Также достаточной устойчивостью обладают и жидкие продукты в системе 0,5 % С-Ni + 0,5 % мас. С-Co, в которых резкое осаждение асфальтенов протекает с 35 минуты, а наименее устойчивыми являются продукты, полученные в присутствии 0,15 % А-Ni и 0,15 % А-Ni + 0,2 % мас. А-Co. В последнем случае, практически отсутствует стадия флокуляции. Продукты крекинга в присутствии чистого ацетона занимают промежуточное положение по устойчивости между 0,15 % А-Ni и 0,5 % С-Ni + 0,5 % мас. С-Co. Для исходной нефти наблюдается резкое снижение показателя оптической плотности с 19 минуты, связанной с осаждением асфальтенов, которой предшествует стадия их флокуляции. Устойчивость к осаждению асфальтенов продуктов крекинга в присутствии 0,5 % мас. С-Ni можно объяснить высоким соотношением смол к асфальтенам (С/А). Устойчивость продуктов в системе 0,5 % С-Ni + 0,5 % мас. С-Co также можно объяснить низкой конденсированностью ароматических ядер.

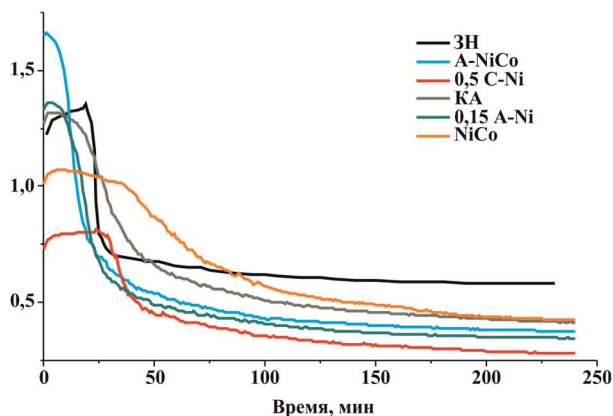


Рисунок 3.20 - Динамические кривые изменения оптической плотности жидких продуктов при осаждении асфальтенов ЗН

## 3.2. Влияние соединений никеля и кобальта на состав продукта крекинга АН

### 3.2.1. Крекинг в присутствии нитратов никеля (II) и кобальта (II)

#### *Крекинг АН в присутствии $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$*

Термический крекинг Ашальчинской нефти сопровождается увеличением выхода масел до 70,4 % и снижением содержания смол с 30,8 % до 20,7 % мас. (таблица 3.17). Количество асфальтенов увеличивается на 1,5 % мас. по сравнению с исходной нефтью. Это может быть следствием высокого содержания смол, которые за счет образования мицелл с асфальтенами препятствуют их конверсии. Вследствие чего смолы, подвергаются

крекингу, конденсируются с образованием асфальтены и разрушаются с образованием дополнительных 7,1 % мас. масел. В конечном итоге количество твердых и газообразных продуктов составляет 1,1 % и 0,4 % мас. (рисунок 3.21а). Каталитический крекинг АН в присутствии 0,1-0,5 % С-Ni сопровождается снижением содержания САВ во всех экспериментах по сравнению с исходной нефтью. По мере увеличения количества С-Ni с 0,1 % до 0,15 % мас. наблюдается рост конверсии смол и асфальтенов с 70,0 % до 77,0 % и с 36,0 до 68,0 % отн., соответственно.

Выход газообразных продуктов в экспериментах с 0,1 % и 0,15 % С-Ni снижается с 11,2 до 8,0 % мас. Это может быть следствием подавления реакций крекинга новообразованных углеводородов в присутствии большего количества катализатора, которого достаточно для поддержания деструкции исходных компонентов. Выход кокса при переходе от 0,1 % к 0,15 % С-Ni увеличивается с 2,6 % до 4,3 % мас, что обусловлено ростом конверсии асфальтенов. В экспериментах с 0,2-0,5 % С-Ni количество масел линейно растет от 72,3 %, достигая максимального значения 79,5 % за счет увеличения деструкции смолистых компонентов при схожем уровне содержания асфальтенов 3,9-4,2 % мас. Оптимальным количеством С-Ni является 0,15 %, при котором наблюдается образование дополнительных 15,3 % масел при деструкции 23,6 % (76,6 % отн.) смол и 4 % мас. (67,8 % отн.) асфальтенов. В сравнении с ЗН, где содержание асфальтенов снижалось с 10,4 % до 1,3 % мас. (87,5 % отн.), АН ввиду высокого отношения смол к асфальтенам, характеризуется большей устойчивостью нефтяной системы. В конечном, итоге конверсия асфальтенов в относительных процентах ниже для АН, также на это может влиять разница в структурно-групповых характеристиках молекул асфальтенов ЗН и АН.

Таблица 3.17 – Вещественный состав продуктов крекинга АН в присутствии С-Ni и С-Co

Компонент, % мас.	АН	ТК	Содержание, % мас.									
			С-Ni					С-Co				
			0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
M <sup>1</sup>	63,3	70,4	73,1	78,6	72,3	73,1	79,5	72,7	69,8	72,5	71,4	75,1
C <sup>2</sup>	30,8	20,7	9,3	7,2	13,6	9,8	7,2	14,4	14,1	12,0	11,2	12,0
A <sup>3</sup>	5,9	7,4	3,8	1,9	4,1	3,9	4,2	4,0	2,3	4,0	2,9	4,3

Примечание: 1 – масла, 2 – смолы, 3 – асфальтены

Крекинг АН в присутствии 0,1-0,5 С-Co сопровождается увеличением выхода углеводородов во всех экспериментах, достигая максимального значения в 79,5 % в эксперименте с 0,5 % мас. С-Co (таблица 3.17). При увеличении количества С-Co с 0,1 % до 0,15 % содержание смол и асфальтенов снижается на 2,0 %, из которых 1,9 % мас. идет на

образование продуктов уплотнения (рисунок 3.21б). Вероятно, при переходе от 0,1 % к 0,15 % С-Со большее количество катализатора, образующегося из С-Со, способствует незначительному увеличению конверсии САВ. Это приводит к потере стабильности дисперсной системы, и асфальтены конденсируются в продукты уплотнения, вызывая закоксовывание катализатора. В результате масла подвергаются термокрекингу с образованием газообразных продуктов, и их выход в эксперименте с 0,15 % С-Со ниже, чем с 0,1 % С-Со. Аналогичная картина, вероятно, наблюдается в эксперименте с 0,3 % мас. С-Со. Оптимальным количеством предшественника катализатора С-Со является 0,5 %, при котором наблюдается максимальный выход углеводородов 75,1 % при деструкции 18,8 % (61,0 % отн.) смол и 1,6 % мас. (27,1 % отн.) асфальтенов.

Термический крекинг АН сопровождается увеличением выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью на 5,3 % мас. (рисунок 3.21а). Это обусловлено преобладанием реакций конденсации над процессами деструкции, что видно по росту количества фракций, выкипающих 500 °С с 25,9 % до 30,1 % мас. При каталитическом крекинге АН в присутствии 0,1-0,5 % С-Ni количество фракций, выкипающих до 360 °С, увеличивается во всех экспериментах. Максимальное содержание бензиновых и дизельных фракций составляет 56,0 % в эксперименте с 0,5 % мас. С-Ni, как и в случае с ЗН (рисунок 3.1). Однако в совокупности с результатами вещественного и фракционного состава оптимальным количеством катализатора является 0,15 % мас. С-Ni, где выход фракций, выкипающих до 360 °С, увеличивается до 55,0 % мас. Для АН стоит отметить, что содержание светлых фракций увеличивается в большей степени за счет бензиновых фракций, в отличие от ЗН. Вероятно, это обусловлено реакциями деалкилирования высокомолекулярных компонентов с образованием компонентов бензиновых и дизельных фракций.

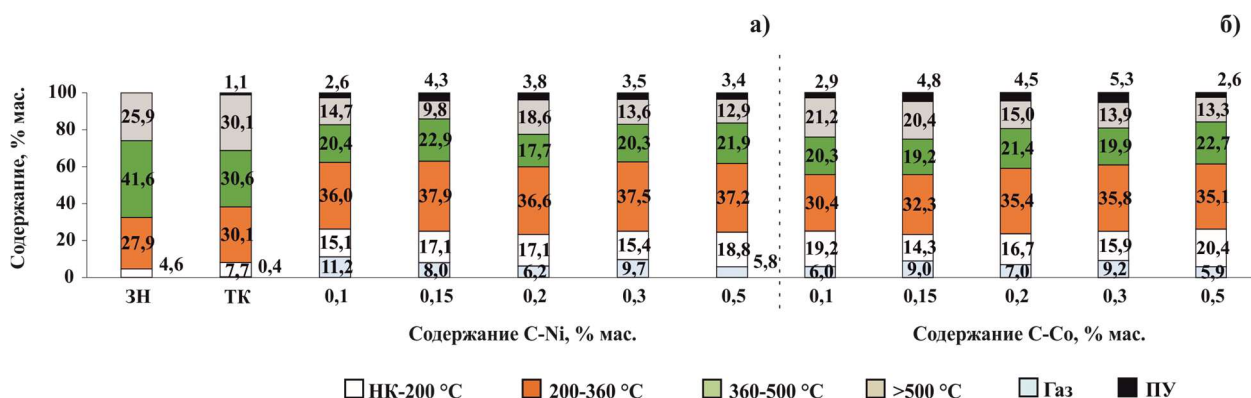


Рисунок 3.21 – Материальный баланс и фракционный состав жидких продуктов крекинга АН в присутствии С-Ni (а) и С-Со (б)

Крекинг АН в присутствии 0,1% – 0,5 % С-Со сопровождается увеличением выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью на 14,1 % - 23,0 % мас. (рисунок 3.21б).

Аналогично экспериментам с 0,1 % - 0,5 % С-Ni количество топливных фракций в жидких продуктах АН, полученных при облагораживании с 0,1 % -0,5 % мас. С-Со, увеличивается в большей степени за счет бензиновой фракции, образующейся при деструкции компонентов атмосферного остатка. Максимальный выход фракций, выкипающих до 360 °С, наблюдается в эксперименте с 0,5 % С-Со, как и в случае с С-Ni, и составляет 55,5 % мас. На основании результатов анализа фракционного состава определено оптимальное количество катализатора на основе С-Со, которое составляет 0,5 % мас., так же как и для ЗН (рисунок 3.16).

В таблице 3.18 приведены результаты анализа состава газообразных продуктов. Увеличение выхода газов СО и СО<sub>2</sub> при облагораживании АН в присутствии С-Ni и С-Со по сравнению с ТК связано с протеканием реакций окислительного крекинга, обусловленных образованием реакционноспособных NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Как и в случае с ЗН, образование углеводородных газов при крекинге АН с С-Ni в большей степени обусловлено деструкцией САВ. Для кобальтсодержащих катализаторов наблюдается увеличение выхода газов С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> по сравнению с С-Ni, за исключением эксперимента с 0,1 % мас. Вероятно, это является следствием крекинга масел, образующихся при деструкции высокомолекулярных компонентов. Отмечается что С-Ni способствует большему образованию серосодержащих газов, чем С-Со.

Таблица 3.18 – Состав газообразных продуктов крекинга АН в присутствии С-Ni и С-Со

Газ, % мас.	ТК	Содержание, % мас.									
		С-Ni					С-Со				
		0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03
СО+СО <sub>2</sub>	0,02	0,73	0,75	0,46	0,93	0,50	0,36	1,31	0,79	1,03	0,62
С <sub>1</sub>	0,21	4,00	2,51	1,99	3,46	2,00	2,03	1,73	2,89	3,81	2,24
С <sub>2</sub>	0,09	1,96	1,25	1,00	1,51	0,93	0,99	2,49	1,21	1,59	0,95
С <sub>3</sub>	0,02	1,40	0,80	0,67	0,88	0,61	0,70	1,36	0,68	0,91	0,58
С <sub>4-5</sub>	0,04	0,81	0,73	0,39	0,59	0,36	0,36	0,74	0,44	0,59	0,29
S-сод.	0,04	2,28	1,92	1,66	1,58	1,39	1,55	1,37	0,99	1,24	1,19
С <sub>1-2</sub> /С <sub>3-5</sub>	5,0	4,89	3,33	2,93	4,49	2,96	2,96	2,92	3,97	4,87	3,33

Содержание серы в жидких продуктах крекинга АН в присутствии С-Ni и С-Со снижается на 26,0-48,5 % отн. по сравнению с исходной нефтью (рисунок 3.22). При использовании С-Ni наблюдается более глубокая степень деструкции серосодержащих компонентов нефти по сравнению с С-Со. Это является следствием большей активности



катализаторов, образующихся *in-situ* из С-Ni, при конверсии САВ. Снижение содержания серы в жидких продуктах с оптимальным количеством 0,15 % С-Ni и 0,5 % С-Co составляет 2,12 % и 1,32 % мас. (44,7 % и 27,8 % отн.), соответственно. Этот показатель выше по сравнению с ЗН (рисунок 3.2), что, вероятно, обусловлено присутствием легко разрушаемых серосодержащих соединений/фрагментов в составе АН. При этом удаление серы при крекинге АН происходит главным образом в виде газообразных продуктов (таблица 3.18).

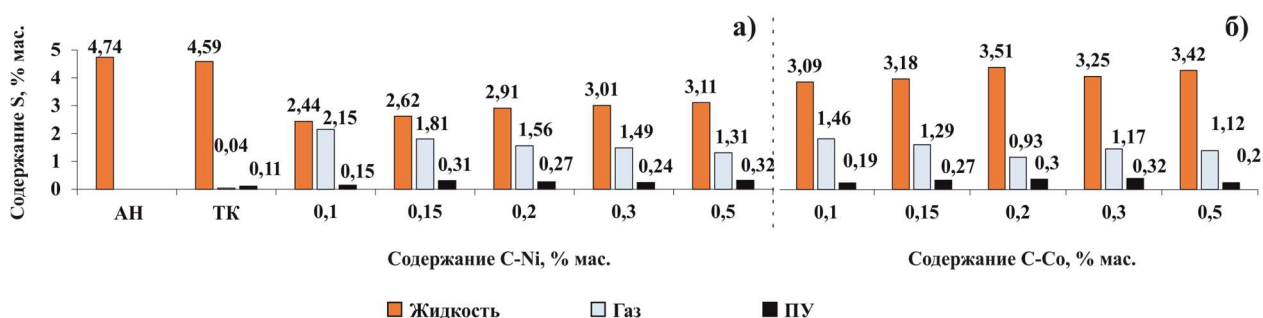


Рисунок 3.22 – Содержание серы в продуктах крекинга АН в присутствии С-Ni (а) и С-Co (б)

Таким образом, установлено, что при каталитическом крекинге АН в присутствии С-Ni и С-Co количество САВ снижается по сравнению с исходной нефтью, главным образом за счет деструкции смол. Оптимальным количеством С-Ni и С-Co является 0,15 % и 0,5 % мас. соответственно. При использовании 0,15 % С-Ni выход масел увеличивается до 78,6 % за счет деструкции 27,6 % мас. САВ, из которых 85,5 % отн. приходится на смолы. При крекинге АН с 0,5 % мас. С-Co выход углеводородов составил 75,1 % при конверсии 18,8 % смол и 1,6 % мас. асфальтенов. В сравнении с ЗН при облагораживании АН наблюдается образование большего количества масел. Это может быть следствием присутствием большего количества ароматических структур, связанных между собой алкильными заместителями, в составе ПАУ и САВ (таблица 2.1-2.3), которые при крекинге образуют компоненты масел.

#### *Растворение Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в ацетоне*

На основании результатов анализа состава и структуры продуктов крекинга ЗН в качестве растворителя предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов был выбран ацетон (А-Ni и А-Co). В процессе крекинга АН в присутствии 0,1 - 0,15 % А-Ni количество САВ снижается по сравнению с исходной нефтью, что приводит к увеличению выхода масел на 5,0 - 14,4 % мас (таблица 3.19). При использовании 0,2 % и 0,5 % А-Ni растет вклад реакций крекинга, вероятно, полиароматических компонентов масел с образованием газа и САВ, которые в конечном итоге конденсируются в кокс. Наибольший выход масел образуется в эксперименте с 0,15 % А-Ni и составляет 77,7 % мас. при деструкции 21,0 %

смола и 1,0 % мас. асфальтенов. Аналогично экспериментам с С-Ni (таблица 3.17) оптимальные показатели крекинга АН достигаются при использовании 0,15 % мас. А-Ni. Низкая конверсия асфальтенов (17 % отн.) при использовании 0,15 % А-Ni по сравнению с 0,15 %С-Ni обусловлена присутствием ацетона, который, как и в случае с крекингом ЗН с 0,15 % мас. А-Ni препятствует их конденсации в кокс.

При крекинге АН с 0,1 - 0,5 % А-Со количество смол и асфальтенов снижается по сравнению с исходной нефтью, что приводит к росту выхода масел до 69,2 – 76,7 % мас. В отличие от А-Ni присутствие ацетона не способствует снижению образования продуктов уплотнения. Вероятно, количество ацетона недостаточно для блокировки парамагнитных центров, ответственных за конденсацию новообразованных асфальтенов в продукты уплотнения. Это связано с присутствием в исходной нефти Ашальчинского месторождения компонентов с высокой степенью ароматичности, которые при крекинге могут образовывать высоко конденсированные структурные блоки САВ. Также на это указывает изменение количества масел и смол в жидких продуктах крекинга АН с 0,15-0,5 % А-Со, за исключением 0,2 % мас. А-Со.

Таблица 3.19 – Вещественный состав продуктов крекинга АН в присутствии А-Ni и А-Со

Компонент, % мас.	АН	ТК	КА	Содержание, % мас.									
				А-Ni					А-Со				
				0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
М <sup>1</sup>	63,3	70,4	71,6	68,3	77,7	75,0	77,0	72,2	75,1	71,0	76,7	71,6	69,2
С <sup>2</sup>	30,8	20,7	14,2	14,4	9,0	10,9	9,6	9,6	10,0	14,8	9,5	14,9	13,6
А <sup>3</sup>	5,9	7,4	3,3	3,8	4,9	3,0	4,8	4,5	4,4	3,9	4,5	3,6	4,5

Примечание: 1 – масла, 2 – смолы, 3 – асфальтены

Анализ фракционного состава жидких продуктов показал, что крекинг АН в присутствии 0,1-0,5 % мас. А-Ni сопровождается ростом выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью (рисунок 3.23а). Аналогично серии с 0,1-0,5 % С-Ni увеличение содержания фракций, выкипающих до 360 °С, происходит за счет бензиновых фракций. Максимальное количество светлых дистиллятов 62,5 % образуется в эксперименте с 0,15 % А-Ni, также как при крекинге ЗН с 0,15 % мас. А-Ni. Данный результат в эксперименте с 0,15 % мас. А-Ni достигается за счет оптимального соотношения деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С и накопления топливных

фракций, в частности бензина. Присутствие ацетона способствует большей деструкции компонентов масел, выкипающих выше 360 °С, по сравнению с 0,1-0,5 % С-Ni.

Использование 0,1-0,5 % А-Со при крекинге АН приводит к увеличению выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью, достигая максимального значения 62,2 % мас. в эксперименте с 0,1 % мас. А-Со (рисунок 3.23б). При этом в отличие от 0,15 % мас. А-Ni соотношение дизельной фракции к бензиновой увеличивается с 0,94:1 до 1,25:1. Присутствие ацетона в случае крекинга АН с 0,1-0,5 % мас. А-Со способствует приросту содержания светлых фракций за счет большей деструкции компонентов масел, выкипающих выше 360 °С. Видно, что в случае АН добавление А-Ni и А-Со, приводит к значительному увеличению выхода бензиновых фракций.

На основании результатов вещественного и фракционного состава определено, что оптимальным количеством для А- Ni и А-Со является 0,15 % и 0,1 % мас., соответственно. Использование ацетона в качестве растворителя предшественников катализаторов, образующихся in-situ, способствует снижению выхода продуктов уплотнения в 1,9 раз для А-Ni по сравнению с С-Ni, а для А-Со снижению количества используемого нитрата кобальта (II) в пять раз.

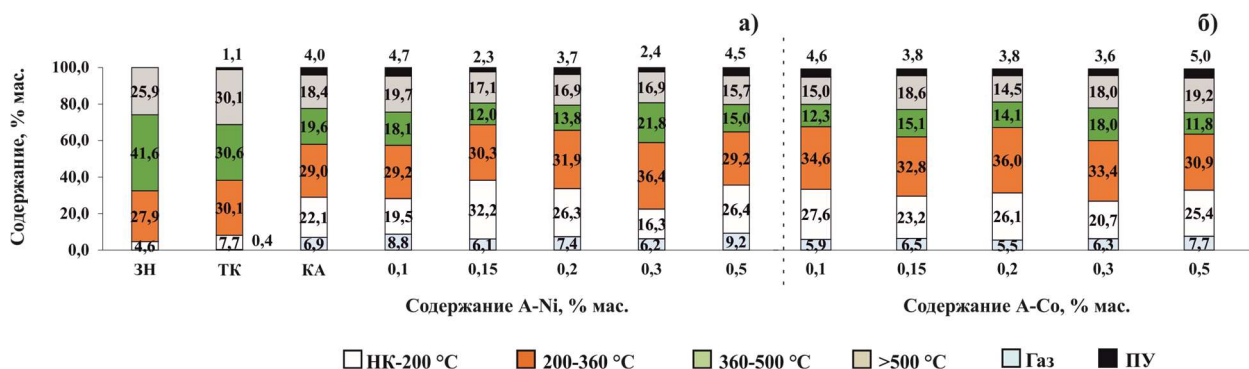


Рисунок 3.23 – Фракционный состав продуктов крекинга АН в присутствии А-Ni (а) и А-Со (б)

Анализ состава газообразных продуктов представлен в таблице 3.20. Согласно результатам газовой хроматографии видно, что при увеличении количества А-Ni и А-Со растет выход газов СО+СО<sub>2</sub> за счет протекания реакций окислительного крекинга в присутствии продуктов разложения – NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Состав и количество углеводородных газов, образующихся при конверсии ацетона, зависит от множества факторов [143, 144]. В среде углеводородного сырья возможно образование пропана и бензола, а также его гомологов, из ацетона. На это, вероятно, указывает увеличение выхода бензиновых и дизельных фракций при облагораживании АН в присутствии 0,15 % А-Ni и 0,1 % А-Со в сравнении с 0,15 % С-Ni и 0,5 % мас. С-Со [144].

Таблица 3.20 – Состав газообразных продуктов крекинга АН в присутствии А-Ni и А-Co

Газ	КА	Содержание, % мас.									
		А-Ni					А-Co				
		0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
H <sub>2</sub>	0,01	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03
CO+CO <sub>2</sub>	0,36	0,55	0,55	0,45	0,50	0,84	0,48	0,42	0,51	0,54	0,81
C <sub>1</sub>	2,46	3,81	1,78	2,64	1,77	3,71	2,06	2,16	2,18	2,01	2,95
C <sub>2</sub>	1,15	1,56	0,68	1,26	0,90	1,42	0,90	1,09	0,87	0,92	1,25
C <sub>3</sub>	0,76	0,82	1,09	0,89	0,74	0,85	0,57	0,79	0,52	0,71	0,77
C <sub>4-5</sub>	0,44	0,38	0,27	0,51	0,42	0,42	0,34	0,64	0,25	0,50	0,38
S-сод.	1,72	1,64	1,71	1,62	1,83	1,93	1,51	1,37	1,16	1,63	1,51
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	3,42	5,11	2,28	3,54	2,55	4,83	3,05	2,92	3,31	2,77	4,04

Содержание серы в жидких продуктах при крекинге АН в присутствии А-Ni и А-Co снижается по сравнению с исходной нефтью (рисунок 3.24). Установлено, что ацетон замедляет реакции, связанные с удалением серы при облагораживании АН. Вероятно, это связано с взаимодействием серосодержащих фрагментов компонентов нефти с карбонильной группой ацетона, которое приводит к снижению их конверсии. В частности, в экспериментах с оптимальными количествами А-Ni и А-Co наблюдается низкий выход кокса. При этом тенденция снижения концентрации серы в жидких продуктах крекинга АН в виде газообразных продуктов сохраняется.

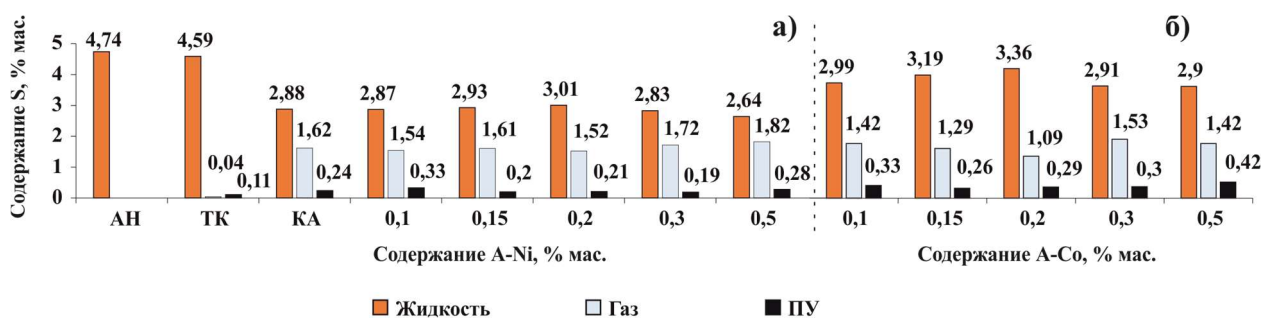


Рисунок 3.24 – Содержание серы в продуктах крекинга АН в присутствии А-Ni (а) и А-Co (б)

На основании результатов вещественного и фракционного состава установлено, что крекинг АН с 0,15 % А-Ni и 0,1 % мас. А-Co сопровождается увеличением выхода масел по сравнению с исходной нефтью на 14,4 % и 11,8 % мас. Присутствие ацетона в случае использования 0,15 % А-Ni позволяет снизить количество образующегося кокса в 1,9 раз в отличие от эксперимента 0,15 % С-Ni, а для А-Co снизить количество используемого предшественника катализатора в пять раз. Выход светлых фракций увеличивается до 62,5 %

и 62,2 % при крекинге АН с 0,15 % А-Ni и 0,1 % мас. А-Co, что обусловлено равномерным распределением прекурсора в углеводородной среде, а также встраиванием продуктов деструкции ацетона в состав топливных фракций.

#### *Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия катализатора*

Коксосодержащий катализатор был исследован методом РФА для определения состава активной формы катализатора, образующейся при крекинге АН (рисунок 3.25). Согласно данным РФА, облагораживание тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии 0,15 % С-Ni и 0,15 % мас. А-Ni сопровождается образованием сульфидов никеля составов  $Ni_{10,96}S$  [PDF 00-050-1791] и  $Ni_9S_8$  [00-022-1193], проявляющих каталитическую активность в реакциях разрыва связей С-С и С-S, а также переноса водорода (рисунок 3.24а и б). Использование 0,5 % С-Co и 0,1 % мас. А-Co в качестве предшественников катализаторов для повышения качества АН сопровождается образованием сульфида кобальта состава  $Co_9S_8$  [PDF 03-065-1765] (рисунок 3.24а и б). На основании рентгенограмм, представленных на рисунках 3.24 а и б, следует, что предварительное растворение предшественника Ni- и Co-содержащего катализатора, практически, не влияет на химический состав активной формы.

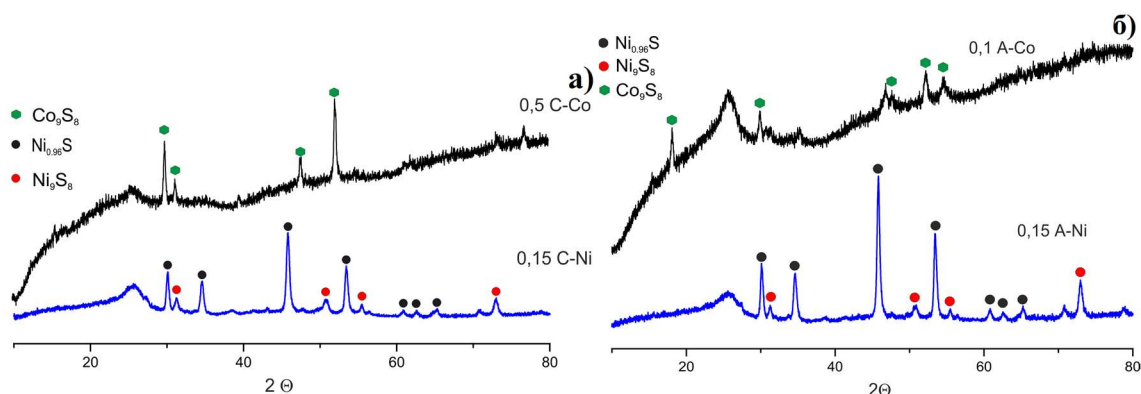


Рисунок 3.25 – Рентгенофазовый анализ катализаторов, образующихся из Ni- и Co-содержащих прекурсоров при крекинге АН

На рисунках 3.26 и 3.27 представлены СЭМ снимки отработанного катализатора и кокса. При крекинге АН в присутствии 0,15 % мас. С-Ni образуются крупные частицы сульфидов никеля  $Ni_xS_y$ , на которых формируется кокс (рисунок 3.26а). Появление трещин на поверхности кокса связано с быстрым удалением летучих веществ из внутренней части частицы [150] (рисунок 3.25б). В конечном итоге это приводит к разрушению агломерата (рисунок 3.26б) с высвобождением  $Ni_xS_y$  и продукта уплотнения. Использование ацетона 0,15 % А-Ni способствует образованию частиц меньшего размера по сравнению с 0,15 % мас. С-Ni (рисунок 3.26в и г). Появление сферических частиц кокса, на поверхности которого присутствует  $Ni_xS_y$ , обусловлено тем, что летучие вещества, удаляющиеся в большем количестве из предшественника кокса на критической стадии коксообразования



(состояние жидкого кристалла), создают пористую структуру по всему объему при выходе на поверхность [151, 152].

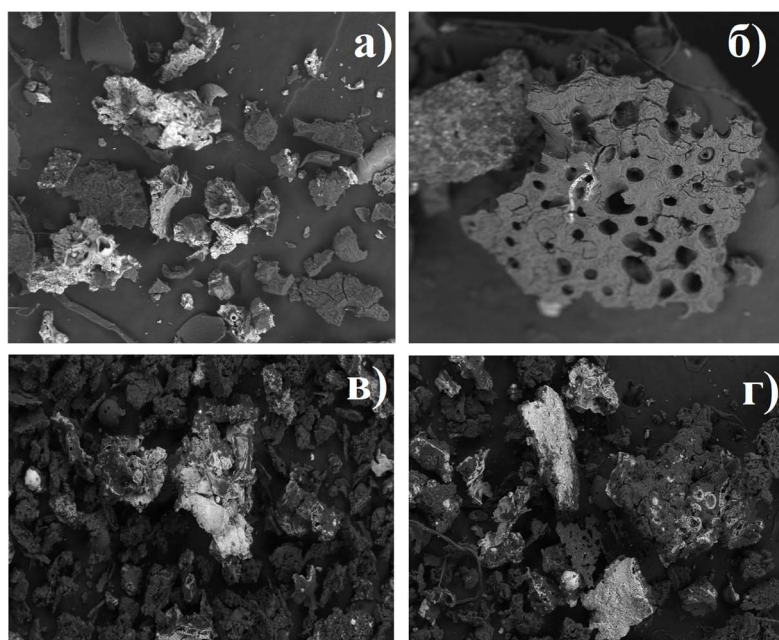


Рисунок 3.26 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге АН с С-Ni (а,б) и А-Ni (в,г)

При крекинге АН с 0,5 % С-Co образуются частицы сульфида кобальта  $Co_9S_8$  меньшего размера по сравнению с  $Ni_xS_y$  в эксперименте 0,15 % мас. С-Ni (рисунок 3.27а и б). Аналогично крекингу зюлеевской нефти с 0,5 % мас. С-Co (рисунок 3.6 б) формирование сферических частиц  $Co_9S_8$  при облагораживании ашальчинской нефти обусловлено процессами переноса водорода, что позволяет получить сопоставимые результаты по выходу светлых фракций при крекинге АН с 0,15 % С-Ni и 0,5 % мас. С-Co. Предварительное растворение предшественника кобальт содержащего катализатора (0,1 % мас. А-Co) приводит, практически, к полному исчезновению индивидуальных частиц  $Co_9S_8$  (рисунок 3.27в и г). Вероятно, присутствие ацетона способствует быстрому образованию кокса на поверхности  $Co_9S_8$ , который достигая критических размеров разрушается, высвобождая участки  $Co_9S_8$ .

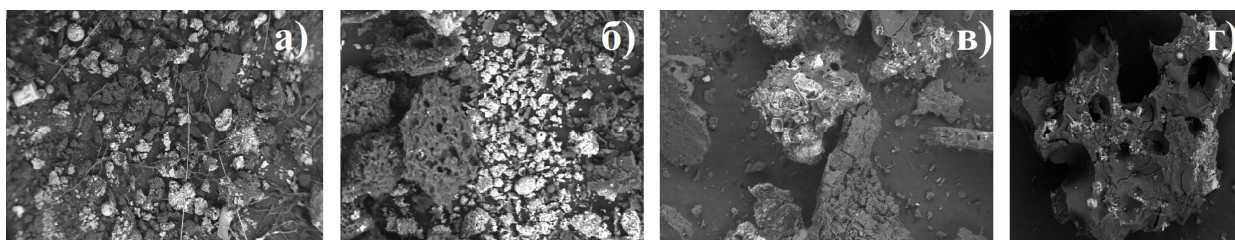


Рисунок 3.27 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге АН с С-Co (а,б) и А-Co (в,г)

### 3.2.2. Крекинг в присутствии бикомпонентных предшественников катализаторов

Крекинг в присутствии смеси предшественников катализаторов 0,15 С-Ni+0,5 С-Co (NiCo) и 0,15А-Ni+0,1 А-Co (А-NiCo) приводит к увеличению выхода масел до 75,6 % и 74,6 % мас., соответственно (таблица 3.21). В сравнении с ЗН этот показатель выше, как для NiCo, так и для А-NiCo. Выход газообразных продуктов при крекинге АН с NiCo и А-NiCo меньше, чем в аналогичных экспериментах для ЗН. Это может быть следствием использования меньшего количества прекурсора при облагораживании АН. Присутствие ацетона в процессе крекинга АН способствует замедлению реакций конденсации, что видно по снижению количества кокса с 4,0 % до 3,0 % мас.

Таблица 3.21 – Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии NiCo и А-NiCo

Выход, % мас.	АН	ТК	NiCo	А-NiCo
Масла	63,3	70,4	75,6	74,6
Смолы	30,8	20,7	10,7	12,9
Асфальтены	5,9	7,4	3,5	3,2

Анализ фракционного состава продуктов крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo показал увеличение выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью на 26,3 % и 32,0 % мас., соответственно (рисунок 3.28). Облагораживание АН с А-NiCo сопровождается глубокой конверсией компонентов вакуумного газойля с образованием фракций, выкипающих до 360 °С. При этом стоит отметить, что при крекинге АН, аналогично ЗН, присутствие ацетона способствует равномерному распределению прекурсоров катализатора, и как следствие увеличению количества бензиновых и дизельных фракций.

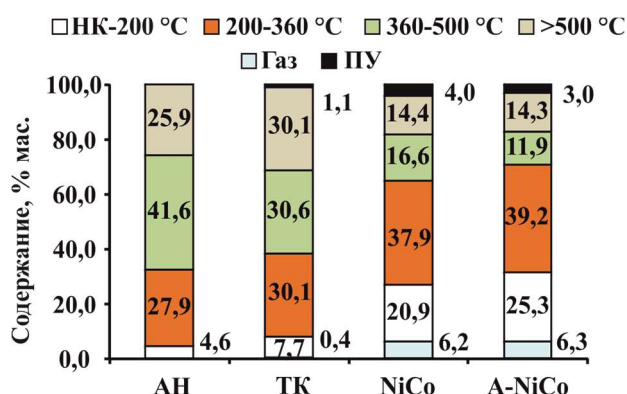


Рисунок 3.28 – Материальный баланс и фракционный состав продуктов крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo

Из данных анализа состава газообразных продуктов крекинга АН присутствии NiCo и А-NiCo установлено увеличение выхода газов CO+CO<sub>2</sub>, которые являются продуктами

окислительного крекинга (таблица 3.22). Снижение содержания газов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> может быть связано с замедлением деструкции смол в эксперименте с А-NiCo, по сравнению с NiCo (таблица 3.21). Предварительное растворение предшественников катализаторов в ацетоне приводит к росту выхода газов C<sub>3</sub>, вероятно, за счет селективного гидрирования ацетона с последующей дегидратацией пропанола-2 [143, 144]. Соотношение газов C<sub>1-2</sub> и C<sub>3-5</sub> снижается с 2,86 до 2,42 при переходе от NiCo к А-NiCo, что косвенно связано с подавлением конденсации асфальтенов в кокс, как это было описано в 3.1.1.

Таблица 3.22 – Состав газообразных продуктов крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo

Газ, % мас.	ТК	Содержание, % мас.	
		NiCo	А-NiCo
H <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,02
CO+CO <sub>2</sub>	0,02	0,53	0,56
C <sub>1</sub>	0,21	1,98	1,70
C <sub>2</sub>	0,09	0,96	0,91
C <sub>3</sub>	0,02	0,65	0,78
C <sub>4-5</sub>	0,04	0,44	0,48
S-сод.	0,04	1,60	1,86
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	5,0	2,86	2,42

Крекинг АН в присутствии NiCo и А-NiCo сопровождается снижением содержания серы с 4,74 до 2,87 % и 2,75 % мас., соответственно (рисунок 3.29). В отличие от ЗН использование биметаллических катализаторов в случае с АН не приводит к увеличению показателя деструкции серосодержащих компонентов (рисунок 3.17). Предварительное растворение предшественников катализаторов сопровождается незначительным ростом (с 1,87 до 1,99 % мас.) удаления серы из жидких продуктов. При этом ацетон способствует увеличению удаления серы в газ и снижению количества серы в кокс.

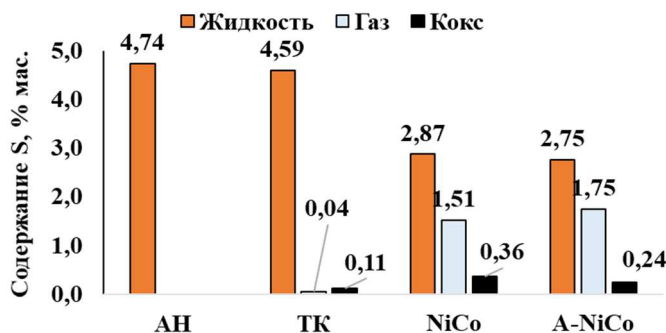


Рисунок 3.29 – Содержание серы в продуктах крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo



На основании результатов анализа состава продуктов крекинга установлено, что применение смеси прекурсоров NiCo и A-NiCo приводит к повышению качества нефти Ашальчинского месторождения. Лучшие показатели крекинга достигнуты при использовании A-NiCo. Облагораживание АН в присутствии A-NiCo сопровождается увеличением выхода масел до 74,6 % и снижением содержания САВ до с 36,7 % до 16,2 % мас. по сравнению с исходной нефтью. Предварительное растворение в ацетоне способствует равномерному распределению прекурсора катализатора и как следствие получению максимального выхода светлых фракций среди всех экспериментов для АН (64,5 % мас.).

#### *Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия катализатора*

Методом РФА определен состав активной формы катализаторов, образующихся при крекинге АН (рисунок 3.30). Рентгенограммы исследуемых образцов NiCo и A-NiCo характеризуются наличием рефлексов фаз Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [00-022-1193] и Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [PDF 03-065-1765]. Смещение рефлексов фазы Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> в область малых углов 2 Θ может свидетельствовать об образовании смешанного сульфида никеля и кобальта состава Co<sub>9-x</sub>Ni<sub>x</sub>S<sub>8</sub>, аналогично тому, что было описано в 3.1.3 (рисунок 3.18).

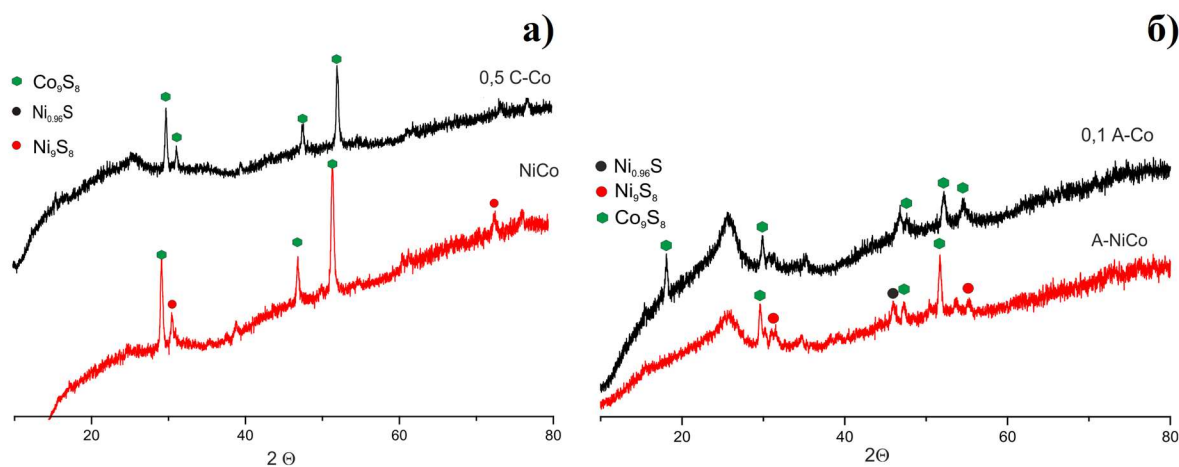


Рисунок 3.30 – Рентгенофазовый анализ катализаторов, образующихся из смеси прекурсоров NiCo (а) и A-NiCo (б) при крекинге АН

Анализ кокса и катализатора, образующегося при крекинге АН с NiCo, методом СЭМ показал образование крупных частиц кокса, поверхность которого содержит сульфиды никеля и кобальта (рисунок 3.31). Вероятно, на первом этапе крекинга сульфиды никеля и кобальта покрываются углеродистым материалом с формированием полых трехслойных структур, где катализатор находится между слоями кокса (рисунок 3.31б). С течением времени, сферические частицы разрушаются с образованием пластинчатого коксоподобного продукта (рисунок 3.31б). Дальнейшее протекание крекинга приводит к появлению объемного кокса. В присутствии ацетона кокс представляет собой крупные

частицы, на поверхности которого присутствуют сульфиды никеля и кобальта (рисунок 3.31 в).

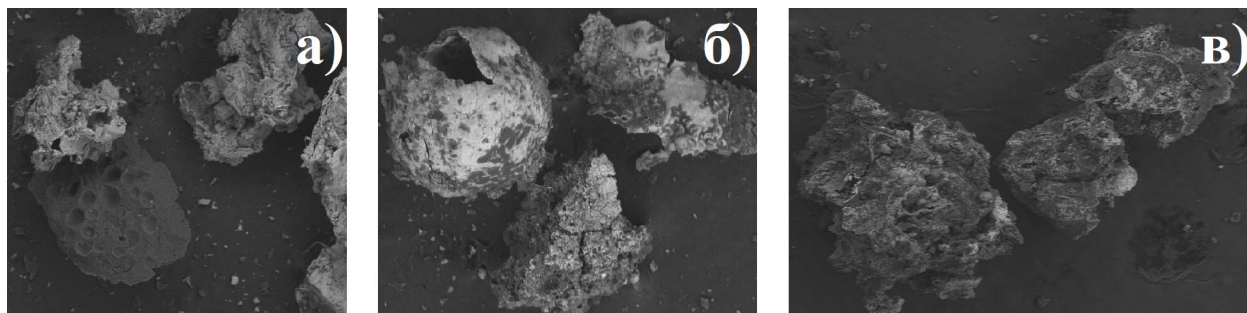


Рисунок 3.31 – СЭМ снимки кокса и катализаторов полученные при крекинге АН с NiCo (а,б) и А-NiCo (в)

### 3.2.3. Изменение углеводородного состава масел и бензиновых фракций после каталитического крекинга зюзеевской нефти

Максимальный выход бензиновых фракций при крекинге АН получен в экспериментах с 0,15 А-Ni и 0,15 А-Ni+0,1 А-Co (А-NiCo), и составляет до 32,2 % и 25,3 % мас., соответственно. В таблице 3.23 приведены результаты анализа состава полученных бензинов. Наибольший прирост среди компонентов бензиновой фракции в экспериментах с 0,15 А-Ni и А-NiCo наблюдается для н-парафинов и изо-парафинов. Это может быть следствием крекинга длиноцепочечных углеводородов и деалкилирования смол и полиароматических УВ при их деструкции. Кроме того, на содержание изо-парафинов в составе бензинов 0,15 % А-Ni выше, чем в эксперименте с А-NiCo на 1,8 % мас. Принимая во внимание влияние индивидуального предшественника А-Co на характер изменения состава жидких продуктов крекинга (таблица 3.19), можно предположить, что снижение содержания изо-парафинов в бензиновой фракции А-NiCo по сравнению с 0,15 % мас. А-NiO является следствием участия ацетона в образовании компонентов фракций, выкипающих выше 200 °С.

При термическом крекинге АН выход масел увеличивается по сравнению с исходной нефтью на 7,1 % мас., за счет насыщенных, би- и полиароматических УВ (таблица 3.24). Накопление биаренов может быть обусловлено как крекингом САВ, так и протеканием реакций деалкилирования моноароматических компонентов с последующей их конденсацией в би- и полиароматику. Увеличение насыщенных компонентов происходит как за счет отрыва алкильных заместителей от высокомолекулярных компонентов нефти (полиароматических УВ, смол или асфальтенов) или разрушением их молекул с высвобождением нафтеновых фрагментов. По изменению количества ароматических компонентов, можно предположить, что для моноароматических УВ характерно участие в

реакциях конденсации по пути «моноароматические УВ → биароматические УВ → триароматические УВ → ПАУ → смолы → асфальтены». При этом новообразованные САВ обладают большей ММ, по сравнению с исходными, а содержание асфальтенов при ТК увеличивается с 5,9 % до 7,4 % мас.

Таблица 3.23 – Состав бензиновых фракций, полученных при крекинге АН с 0,15 А-Ni и А-NiCo

Параметр	АН	А-Ni	А-NiCo
Содержание, % мас. (% отн.)			
Выход	4,6	32,2	25,3
S	0,07	0,39	0,44
н-парафины	0,4 (8,7)	8,3 (25,8)	6,0 (23,7)
изо-парафины	1,2 (26,1)	10,1 (31,4)	8,3 (32,8)
ароматика	1,0 (21,7)	3,8 (11,8)	3,1 (12,3)
нафтены	2,0 (43,5)	7,5 (23,3)	5,6 (22,1)
олефины	0,0 (0,0)	2,5 (7,8)	2,3 (9,1)
ОЧ	73,3	83,1	83,9

При каталитическом крекинге в присутствии 0,15 С-Ni содержание масел составляет 78,6 % вследствие снижения содержания САВ с 36,7 % до 9,1 % мас. по сравнению с АН. Рост количества насыщенных УВ на 18,1 % мас. может быть связан с активным протеканием вышеупомянутых реакций. Увеличение полиароматических УВ с 8,2 % до 16,8 % мас. по сравнению с исходными маслами может быть следствием протекания реакций конденсации моно-, би- и триароматических УВ, так и деструкцией САВ с образованием данных компонентов. При использовании 0,5 С-Co накопление компонентов масел замедляется по сравнению с экспериментом с 0,15 С-Ni, при этом реакции конденсации усиливаются, что видно по содержанию ПАУ (17,0 % мас.) и САВ. В присутствии С-NiCo выход масел на уровне эксперимента С-Co. Выход насыщенных УВ составляет 37,5 % и обусловлен влиянием Ni-содержащего катализатора. Характер изменения количества моно-, би- и триароматических соединений объясняется наличием Со-содержащего катализатора.

Термический крекинг с чистым ацетоном (АК) имеет общие черты с термическим крекингом, для которого были характерны превращения компонентов УВ по пути увеличения ММ, т.е. с образованием ПАУ, смол и асфальтенов. Однако в отличие от ТК выход масел по сравнению с исходной нефтью при облагораживании АН с ацетоном увеличивается, главным образом, за счет насыщенных УВ. В присутствии 0,15 % А-Ni по сравнению с 0,15 % С-Ni в маслах содержится больше моно- и полиароматических УВ на 6,9 % и 3,0 % мас. соответственно. В тоже время выход насыщенных УВ в присутствии 0,15

% А-Ni меньше, как и выход газообразных продуктов, что указывает на некоторое замедление разрыва связей С-С в САВ и полиароматических УВ. При использовании 0,1 % А-Со содержание масел идентично эксперименту с 0,5 % С-Со, и составляет 75,1 % мас. Незначительное увеличение выхода насыщенных компонентов по сравнению с 0,5 % С-Со в эксперименте с 0,1 % А-Со связано с крекингом моноароматических компонентов, которое также приводит к увеличению би-, три- и полиароматических УВ. Ацетон при крекинге АН в присутствии смеси предшественников (А-NiCo) способствует замедлению процессов конденсации би-, три- и полиароматики, что видно по увеличению их содержания по сравнению с маслами, выделенными из продуктов облагораживания АН с NiCo.

Таблица 3.24 – Групповой углеводородный состав масел АН

Образец	Выход масел, % мас.	Содержание, % мас.				
		Н*	Ароматические компоненты			
			Моно	Би	Три	Поли
АН	63,3	20,8	15,9	6,9	11,5	8,2
ТК	70,4	24,8	13,1	10,9	11,5	10,1
С-Ni	78,6	38,9	6,2	5,7	11,0	16,8
С-Со	75,1	33,2	11,9	5,5	7,5	17,0
С-NiCo	75,6	37,5	10,9	5,7	5,7	15,8
А-Ni	77,7	28,7	13,1	7,2	8,9	19,8
А-Со	75,1	35,1	8,0	6,4	8,0	17,6
А-NiCo	74,6	33,0	8,7	8,7	7,5	16,7
КА	71,6	31,6	9,6	8,3	9,2	12,9

*Примечание: Н - насыщенные*

Исходя из представленных данных группового УВ состава масел, можно сделать следующие заключения, что при деструкции САВ АН образуются в первую очередь фрагменты, входящие в состав насыщенных и полиароматических УВ. В тоже время полиароматические УВ участвуют в первую очередь в образовании вторичных смол, и далее асфальтенов.

#### **3.2.4. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга АН**

Исходные смолы, выделенные из Ашальчинской нефти, преимущественно состоят из 2 блоков со усредненным составом  $C_{42.1}H_{54.4}N_{0.7}S_{1.1}O_{2.2}$  и молекулярной массой 640 а.е.м. (таблица 2.3). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 24-25 атомов

углерода, объединенных в 4-5 нафтеново-ароматических циклов, из которых 62,2 % являются ароматическими. Значение фактора ароматичности составляет 39,7 %, что свидетельствует о низкой степени сконденсированности молекулы. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах ( $C_n$ ) составляет 14,4 при средней длине ( $n$ ) 4,6. Усредненная молекула смол содержит 1 атом серы и 2 атома кислорода, в то время как 2 атома азота приходится на три молекулы.

При термическом крекинге АН смолы становятся одноблочными и увеличиваются в молекулярной массе до 715 а.е.м (таблица 3.25). Усредненные молекулы смол после ТК преимущественно являются одноблочными со усредненным составом  $C_{48.1}H_{65.1}N_{0.5}S_{1.2}O_{1.8}$ . Число атомов углерода, приходящихся на один структурный блок, увеличивается до 39 атомов, что указывает на преобладание реакций конденсации. При этом фактор ароматичности не увеличивается по сравнению с исходной нефтью, что свидетельствует о низкой степени сконденсированности молекул смол после ТК, несмотря на укрупнение структурного блока за счет роста количества нафтеново-ароматических циклов до 6, из которых 56,7 % отн. приходится на  $K_a$ . Увеличение числа атомов углерода в алифатических заместителях на средний структурный блок ( $C_n$ ) с 8-9 до 14 при сохранении их длины, может свидетельствовать о том, что в формировании новообразованных смол участвуют алкилароматические компоненты УВ (таблица 3.24).

При каталитическом крекинге нефти с 0,15 С-Ni количество структурных блоков в смолах снижается с 2 до 1 по сравнению с исходными смолами. Усредненные молекулы смол имеют состав  $C_{26.7}H_{29.8}N_{0.5}S_{0.7}O_{1.4}$  и характеризуются ММ 400 а.е.м. Протекание реакций конденсации и ароматизации приводит к укрупнению структурных блоков с увеличением количества колец и фактора ароматичности по сравнению с исходными смолами.

При использовании предшественника катализатора 0,5 С-Co молекулы смол претерпевают меньшее превращение, при которой они становятся одно- и двухблочной с ММ 496 а.е.м. При этом общее количество колец ( $K_o$ ) на структурный блок составляет 4-5, из которых на ароматические приходится 51 %. Несмотря на низкую степень превращения молекул смол, кобальт содержащие катализаторы обладают большей деалкилирующей способностью по сравнению с Ni-содержащими. Вероятно, за счет этого наблюдается сопоставимые выходы светлых фракций при крекинге АН с 0,15 % С-Ni и 0,5 % мас. С-Co.

Крекинг АН в присутствии смеси предшественников 0,15 С-Ni и 0,5 С-Co (NiCo) сопровождается образованием одноблочных молекул смол с ММ 416 а.е.м. и усредненным составом  $C_{28.3}H_{29.7}N_{0.5}S_{0.6}O_{1.2}$ . Количество колец в структурном блоке составляет 5,8 из них на ароматические приходится 62 % отн. Это может свидетельствовать об активном

протекании реакций циклизации и дегидрирования, обусловленными, в первую очередь, присутствием Ni-содержащего катализатора в системе (NiCo). Максимальное значение фактора ароматичности (56 %) в совокупности с высокой долей ароматических колец свидетельствует о большей степени сконденсированности молекул смол. Реакции деалкилирования в присутствии NiCo (разрыва связи C-C) протекают активно по сравнению 0,5 C-Ni и 0,5 C-Co, на что указывает минимальное количество атомов углерода в алкильных фрагментах на структурный блок (4,5) и их средняя длина (2,5).

Крекинг АН в присутствии ацетона без катализатора приводит к образованию одноблочных молекул смол с ММ 449 а.е.м. Количество атомов углерода в структурном блоке составляет 26-27, которые образуют 6 нафтено-ароматических циклов. При равенстве количества колец на единицу структурного блока смол ТК и АК фактор ароматичности при крекинге АН с ацетоном увеличивается до 57,3 %, что указывает на большую сконденсированность молекул смол.

Таблица 3.25 - Структурно-групповые характеристики усредненных молекул смол АН

Образец	ММ	m <sub>a</sub>	n	f <sub>a</sub>	На усредненный структурный блок							
					C	C <sub>п</sub>	K <sub>об</sub>	K <sub>а</sub>	K <sub>н</sub>	N	O	S
АН	640	1,7	4,6	39,7	24,8	8,5	4,5	2,8	1,6	0,4	1,3	0,7
ТК	715	1,2	4,7	38,0	39,3	13,9	6,0	3,4	2,6	0,4	1,5	1,0
0,5 C-Ni	400	1,0	3,0	51,0	26,7	6,4	6,0	3,8	2,2	0,6	1,9	0,9
0,5 C-Co	496	1,4	2,7	48,7	24,6	5,7	4,7	2,4	2,3	0,4	0,8	0,6
NiCo	416	1,1	2,5	56,0	25,2	4,5	5,8	3,6	2,2	0,5	1,1	0,6
0,15 A-Ni	471	1,8	2,40	48,7	17,7	3,4	3,1	1,2	1,9	0,3	0,5	0,4
0,2 A-Co	357	1,1	2,41	53,7	22,9	4,0	4,9	2,7	2,2	0,4	0,8	0,5
A-NiCo	404	1,0	2,56	57,2	29,7	5,3	7,3	4,8	2,5	0,5	1,2	0,7
КА	449	1,1	2,32	57,3	26,8	1,6	6,1	3,7	2,5	0,4	1,1	0,7

Примечание: C<sub>п</sub> – углерод в алифатических фрагментах; Количество колец: K<sub>о</sub> – общее, K<sub>а</sub> – ароматических, K<sub>н</sub> – насыщенных; f<sub>a</sub> – доля атомов углерода в ароматических фрагментах, m<sub>a</sub> – количество структурных блоков в молекуле, n – длина алифатических заместителей в атомах, ММ – молекулярная масса.

При использовании 0,15 A-Ni смолы АН становятся преимущественно двублочными с количеством нафтено-ароматических колец в структурном блоке равным 3. Молекулярная масса смол по сравнению с исходными снижается с 640 до 471 а.е.м. Количество атомов углерода в алифатических заместителях на блок снижается с 8,5 до 3,4 при средней длине 2,4, что свидетельствует о протекании реакций деалкилирования и ароматизации, приводящих к увеличению фактора ароматичности до 48,7 %. Вследствие небольшого

количества колец в среднем структурном блоке (3), из которых одно ароматическое, можно предположить, что в образовании вторичных смол участвуют моноароматические и насыщенные УВ.

Использование 0,1 А-Со способствует образованию смол с ММ 357 а.е.м., состоящих из одного блока. В отличие от 0,5 С-Со для смол, полученных при крекинге АН с 0,2 А-Со, наблюдается увеличение фактора ароматичности с 48,7 % до 53,7 %, что обусловлено образованием высококонденсированной системы. Количество нафтено-ароматических колец, приходящихся на структурный блок, составляет 5, три из которых образуют конденсированное ароматическое ядро. При крекинге в присутствии смеси А-NiСо смолы становятся преимущественно одноблочными, где 29-30 атомов углерода объединены в 7-8 нафтено-ароматических колец, из которых ароматическими являются 65,8 % отн. При этом высокое значение фактора ароматичности (57,2 %) свидетельствует о высокой степени сконденсированности молекул смол.

Асфальтены, выделенные из исходной нефти, преимущественно состоят из 3 блоков с усредненной составом  $C_{83,6}H_{92,5}N_{1,5}S_{3,9}O_{2,8}$  и молекулярной массой 1285 а.е.м. (таблица 3.26). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 26 атомов углерода, объединенных в 5 нафтеново-ароматических циклов, из которых 68 % отн. являются ароматическими. Присутствие 51,3 % атомов углерода в ароматических структурах говорит о более высокой степени сконденсированности молекул асфальтенов АН по сравнению ЗН (таблица 3.26). Число атомов углерода в алкильных фрагментах ( $C_n$ ), приходящихся на структурный блок, составляет 5,8 при средней длине (n) 3,65. Исходные асфальтены содержат 1-2 атома азота, 4 – серы и 3 – кислорода. Присутствие большего количества гетероатомов в молекуле объясняет склонность асфальтенов к конденсации в кокс при низком значении их конверсии по сравнению с ЗН.

Термический крекинг АН приводит к образованию преимущественно двухблочных молекул асфальтенов с ММ 1467 а.е.м. Структурный блок содержит 9-10 колец, из которых 71,3 % отн. являются ароматическими. Высокий фактор ароматичности (58 %) свидетельствует об образовании сконденсированных молекул асфальтенов при ТК. Реакции деалкилирования при этом протекают не так интенсивно, как для ЗН, на что указывает снижение средней длины алифатических заместителей всего на 0,31.

Каталитический крекинг АН в присутствии 0,15 % мас. С-Ni приводит к снижению ММ асфальтенов с 1285 а.е.м. до 718 а.е.м. и количества структурных блоков с 3 до 1. При этом молекула становится более сконденсированной на что указывает  $f_a$  (68,6 %) и количество ароматических колец, равное 8 ( $K_o = 10,2$ ). Вероятно, при деструкции исходных асфальтенов могут образовываться ароматические фрагменты, которые совместно с

моноароматическими УВ масел могут образовывать ПАУ, а также за счет реакций деалкилирования – алкильные фрагменты, которые входят в состав насыщенных УВ (таблица 3.24).

Асфальтены после каталитического крекинга АН с 0,5 % мас. С-Со становятся одноблочными с ММ равной 627 а.е.м. Количество атомов углерода в структурном блоке составляет 35, которые объединяются в 9 циклов ( $K_a = 6,7$ ). При равенстве фактора ароматичности асфальтенов, доля ароматических колец снижается с 78,4 % до 74,4 % отн. в эксперименте с 0,5 % С-Со по сравнению с 0,15 % мас. С-Ni. Это может быть следствием меньшего участия моноароматических УВ, содержание которых больше в эксперименте 0,5 % С-Со по сравнению с 0,15 % мас. С-Ni, в формировании новообразованных смол (таблица 3.25). Сопоставимые выходы светлых фракций в составе жидких продуктов 0,5 % С-Со и 0,15 % мас. С-Ni, несмотря на низкие показатели конверсии САВ при 0,5 % мас. С-Со, вероятно, обусловлены активным протеканием реакций деалкилирования (таблица 3.18 и рисунок 3.19).

В присутствии С-NiCo усредненные молекулы асфальтенов становятся одноблочными и более сконденсированными в отличие от 0,5 % С-Со и 0,15 % мас. С-Ni. Молекулярная масса снижается до 420 а.е.м. (минимальное значение), что является следствием интенсивного протекания реакций ароматизации и деалкилирования. В результате чего доля ароматических колец в структурном блоке составляет 75,7 % отн., а количество атомов углерода в алифатических заместителях и их длина снижается до 2,8 и 2,3, соответственно при средней длине, незначительно превышающей 2 атома углерода.

Крекинг АН с ацетоном приводит образованию сконденсированной одноблочной молекулы с ММ 754 а.е.м. Усреднённая молекула асфальтенов содержит 52 атома углерода, которые объединены в 13 ароматических и 2-3 нафтеновых циклов. Присутствие ацетона в системе приводит к активному перераспределению водорода в системе. Это может приводить к росту количества насыщенных УВ и образованию сконденсированных молекул асфальтенов, которые быстро образуют кокс (таблица 3.19 и 3.24).

Асфальтены выделенные из жидких продуктов крекинга АН с 0,15 % мас. А-Ni характеризуются ММ 718 а.е.м. и являются одно- и двухблочными. Меньшая степень сконденсированности молекулы асфальтенов 0,15 % А-Ni по сравнению с 0,15 % мас. С-Ni согласуется с более низким содержанием насыщенных УВ в эксперименте с 0,15 % А-Ni (таблица 3.24), что также косвенно подтверждает образованием вторичных смол из насыщенных (нафтеновых) и моноароматических УВ, которые далее ароматизируются с образованием структурных блоков асфальтенов. Присутствие ацетона при крекинге АН с Ni-содержащим катализатором приводит к более активному протеканию реакций



деалкилирования исходных асфальтенов, что приводит к максимальному выходу бензиновых фракций при крекинге АН с 0,15 % А-Ni (рисунок 3.21).

Использование 0,1 % мас. А-Со увеличивает конверсию молекул асфальтенов, в результате чего они становятся одноблочными с ММ 575 а.е.м. При крекинге АН асфальтены подвергаются деструкции с образованием сконденсированной системы ( $f_a = 71,7$  и  $K_a = 7,8$  при  $K_o = 10$ ), которая склонна к агломерации в кокс (таблица 3.19). Активно протекающие реакции деалкилирования асфальтенов в сравнении с 0,15 % мас. А-Ni также способствуют большему содержанию насыщенных УВ в эксперименте с 0,1 % мас. А-Со (таблица 3.24).

Таблица 3.26 – Структурно-групповой анализ асфальтенов исходной АН и продуктов её термо- и каталитического крекинга

Образец	ММ	$m_a$	$n$	$f_a$	На средний структурный блок							
					С	$C_{II}$	$K_o$	$K_a$	$K_{II}$	N	O	S
АН	1285	3,2	3,65	51,3	26,3	5,8	5,4	3,6	1,8	0,5	0,9	1,2
ТК	1467	2,3	3,34	58,0	43,1	7,3	9,4	6,7	2,7	0,7	1,6	1,4
0,15 С-Ni	718	1,2	2,85	68,5	40,1	6,0	10,2	8,0	2,2	0,7	1,6	1,1
0,5 С-Со	627	1,2	2,47	68,6	35,2	4,3	9,0	6,7	2,3	0,7	1,2	1,1
NiСо	420	1,0	2,30	70,7	27,5	2,8	7,4	5,6	1,7	0,5	1,1	0,9
0,15 А-Ni	798	1,5	2,55	67,8	36,3	4,8	9,1	6,8	2,3	0,7	1,5	1,2
0,1 А-Со	575	1,1	2,35	71,7	37,1	3,8	10,0	7,8	2,2	0,7	1,5	1,1
А-NiСо	619	1,0	2,52	73,7	42,4	2,3	12,7	10,5	2,2	0,9	1,7	1,3
КА	754	1,0	2,53	75,0	51,9	2,7	15,6	13,0	2,6	1,0	2,2	1,5

Примечание: Примечание:  $C_{II}$  – углерод в алифатических фрагментах; Количество колец:  $K_o$  – общее,  $K_a$  – ароматических,  $K_{II}$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах,  $m_a$  – количество структурных блоков в молекуле,  $n$  – длина алифатических заместителей в атомах, ММ – молекулярная масса.

Совместное присутствие предшественников катализаторов, растворенных в ацетоне, при крекинге приводит к образованию одноблочной молекулы с ММ 619 а.е.м., где 42-43 атома углерода объединены в 10-11 ароматических и 2 нафтеновых цикла. Для асфальтенов, выделенных из жидких продуктов А-NiСо, характерна высокая степень сконденсированности ( $f_a = 73,7$  %). Снижение показателя  $C_{II}$  и  $n$  по сравнению с 0,15 % А-Ni и 0,1 % мас. А-Со может свидетельствовать об активном протекании реакций деалкилирования асфальтенов, что может приводить к увеличению выхода компонентов светлых фракций до 64,5 % мас. (рисунок 3.25).

Методом электронной спектрофотометрии был осуществлен сравнительный анализ устойчивости полученных жидких продуктов крекинга АН к осаждению асфальтенов. На рисунке 3.32 приведены динамические кривые изменения оптической плотности образцов, полученные при добавлении н-гексана к раствору нефтей в толуоле. Из результатов сопоставления динамических кривых следует, что наиболее устойчивыми являются жидкие продукты АН, полученные с использованием 0,15 % А-Ni + 0,1 % мас. А-Со (А-NiCo), в отличие от ЗН. Также достаточной устойчивостью обладают и жидкие продукты исходной нефти, в которых осаждение асфальтенов протекает с 60 минуты, а наименее устойчивыми являются продукты, полученные в присутствии 0,15 % С-Ni + 0,5 % мас. С-Со (NiCo) и чистого ацетона. Устойчивость исходной нефти обусловлена присутствием большого количества смол, которые выступают в качестве пептизатора асфальтенов.

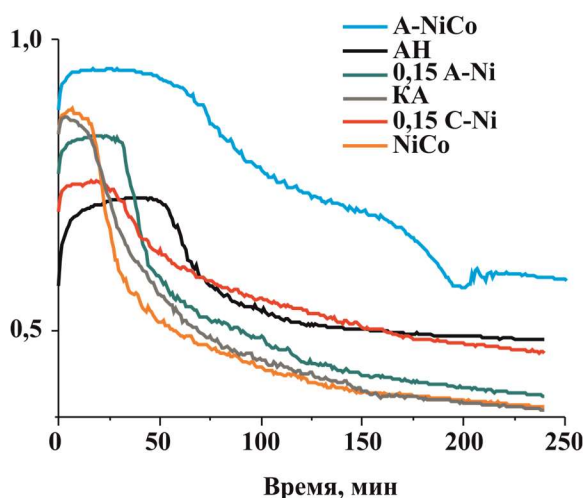


Рисунок 3.32 - Динамические кривые изменения оптической плотности жидких продуктов при осаждении асфальтенов АН

### 3.2.5. Исследование влияния синтезированных сульфидов никеля и кобальта на состав продуктов крекинга АН

В пунктах 3.1.1., 3.1.2, 3.2.1. и 3.2.2 было установлено, что в процессе крекинга Ni- и Co-содержащие предшественники подвергаются сульфидированию с образованием каталитически активных  $Me_xS_y$ . На основании результатов исследования термической стабильности нитратов никеля в углеводородной среде показано, что в интервале 250-300 °С исходный  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  разлагается до NiO, который быстро образует  $Ni_3S_2$  (рисунок 3.5а). Нитрат кобальта в этих же условиях разлагается до CoO (рисунок 3.5б). Однако анализ литературных данных показал, что в условиях протекания реакций крекинга углеводородного сырья возможно формирование только сульфида кобальта состава  $Co_9S_8$  [153].

Для исследования каталитической активности сульфидов никеля и кобальта, образующихся in-situ, гидротермальным способом были получены  $Ni_3S_2$  и  $Co_9S_8$ . На

основании анализа литературы [154, 155, 156] была подобрана методика синтеза  $Me_xS_y$ . В качестве предшественников Ni и Co выступали кристаллогидраты  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ . Сульфидирующим агентом выступал пентагидрат тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Для синтеза  $Me_xS_y$  прекурсор металла и сульфидирующий агент растворяли в дистиллированной воде и этиленгликоле (ЭГ), выступающем в качестве хелатирующего агента (таблица 3.27). После перемешивания раствор количественно переносили в тefлоновый автоклав (50 мл), который помещали в печь на 20 часов при температуре 200 °С. По истечении 20 часов автоклав извлекали из печи охлаждали при комнатной температуре. Полученный осадок отделяли от маточного раствора методом декантации, и промывали дистиллированной водой и этанолом. Затем сульфиды  $Me_xS_y$  помещали в вакуумный шкаф при 50 °С на 2 часа.

Таблица 3.27 – Условия гидротермального синтеза сульфидов металла  $Me_xS_y$

Образец	Мольное отношение в растворе Me:S	V(H <sub>2</sub> O), мл	V(ЭГ), мл
NiS1	1:3	20	-
NiS2	1,3:1	20	-
NiS3	1,3:1	15	5
NiS4	1,3:1	10	10
NiS5	1,2:1	15	5
CoS1	1,3:1	15	5

Для определения состава сульфидов никеля и кобальта, полученные образцы NiS1-NiS4 и CoS1, были исследованы методом РФА (рисунок 3.33). По данным РФА видно, что при недостатке металла (NiS1) образуется обогащенная серой фаза  $NiS_2$  с незначительными примесями сульфида никеля NiS. При изменении соотношения металл:сера наблюдается обратная картина. На рентгенограммах образцов NiS3-NiS5 присутствуют рефлексы фаз  $Ni_3S_2$  и NiS. Синтез образца CoS1 производился на основании результатов исследования NiS3, что позволило получить необходимый сульфид кобальта  $Co_9S_8$  при меньшем количестве экспериментов.

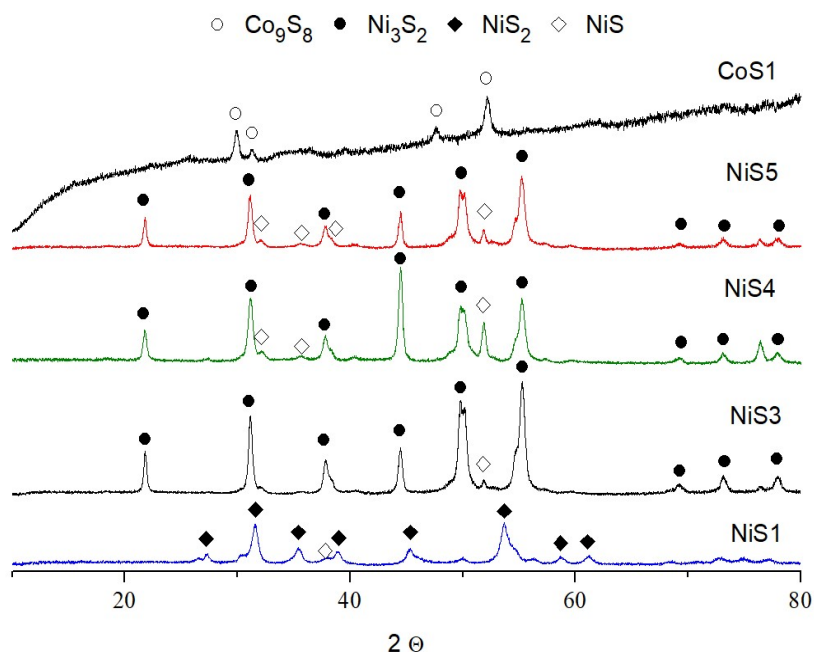


Рисунок 3.33 – Фазовый состав синтезированных сульфидов никеля и кобальта

Исследование каталитической активности синтезированных сульфидов  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (NiS3) и  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (CoS1) было проведено при крекинге АН. Количество загружаемого катализатора было рассчитано на основании экспериментов с оптимальными количествами С-Ni и С-Co. Анализ вещественного состава продуктов крекинга АН в присутствии NiS3 показал увеличение выхода масел до 79,0 % мас. (таблица 3.28). По сравнению с 0,15 % С-Ni при использовании NiS3 наблюдается незначительное снижение образования побочных продуктов на 1,1 % мас. Суммарная деструкция САВ при переходе от 0,15 % мас. С-Ni к NiS3 снижается с 75,2 % до 73,3 %, однако селективность процесса возрастает с 55,4 % до 58,4 % отн. Исходя из данных вещественного состава, можно предположить, что процесс сульфидирования NiO, образующегося при разложении С-Ni в углеводородной среде, благоприятно влияет на снижение содержания асфальтенов в тяжелой нефти.

Крекинг АН в присутствии CoS1 приводит к интенсификации процесса образования побочных продуктов (таблица 3.28). Вероятно, при деструкции САВ реакции dealкилирования протекают намного быстрее, чем с 0,5 % мас. С-Co. В результате чего, возможно, образование множества фрагментов с не скомпенсированными парамагнитными центрами, которые ответственны за конденсацию смол и асфальтенов в кокс, содержание которого составляет 5,9 % мас. Выход масел остается на уровне исходной нефти, что может быть связано с активным крекингом новообразованных компонентов масел из смол и асфальтенов, приводящем к повышенному газообразованию (13,6 % мас.).

Таблица 3.28 – Материальный баланс и вещественный состав крекинга АН в присутствии Ni- и Co-содержащих катализаторов

Компонент, % мас.	АН	ТК	0,15 С-Ni	NiS3	0,5 С-Co	CoS1
Масла	63,3	70,4	78,6	79,0	75,1	63,3
Смолы	30,8	20,7	7,2	6,5	12,0	13,6
Асфальтены	5,9	7,4	1,9	3,3	4,3	3,6

При крекинге АН с NiS3 количество светлых фракций увеличивается до 64,5 % мас., что является лучшим результатом для монокомпонентных катализаторов (рисунок 3.34). По сравнению с 0,15 % С-Ni использование NiS3 способствует глубокой деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С. Большой выход бензиновых фракций (30,5 %) в эксперименте с NiS3 по сравнению с 0,15 % мас. С-Ni обусловлен высокой селективностью Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> в активации лабильных связей С-С в УВ. Использование CoS1 при крекинге АН приводит к увеличению выхода топливных фракций по сравнению с исходной нефтью на 17,2 % мас. В присутствии CoS1 активно протекает деструкция компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С, содержание которых сопоставимо эксперименту с NiS3. Однако при крекинге с CoS1 также наблюдается протекание реакций конденсации, что видно по количеству компонентов вакуумного остатка, а также по выходу продуктов уплотнения.

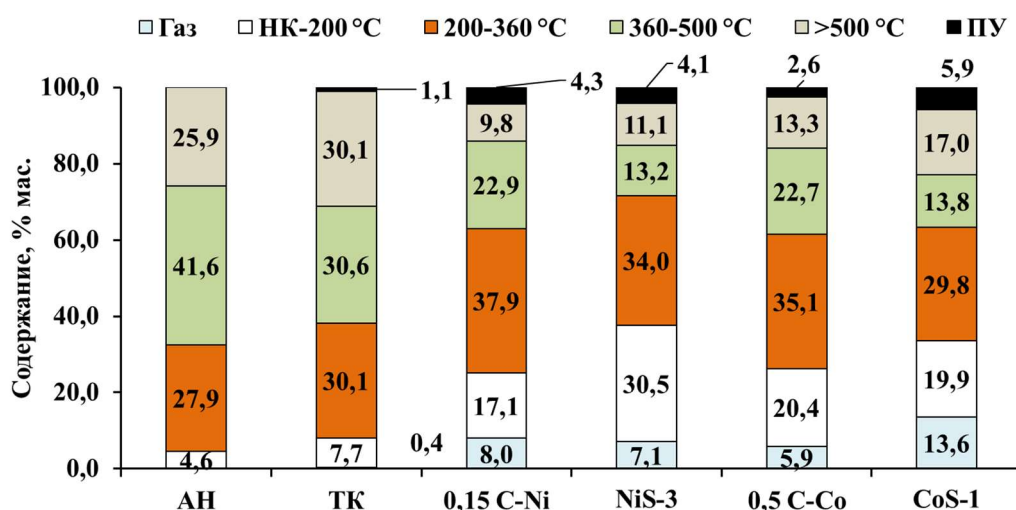


Рисунок 3.34 – Материальный баланс и фракционный состав продуктов крекинга АН в присутствии сульфидов никеля и кобальта

В таблице 3.29 приведен анализ состава газообразных продуктов крекинга АН в присутствии NiS3 и CoS1. По данным газовой хроматографии видно, что относительный вклад газов CO+CO<sub>2</sub> снижается по сравнению с экспериментами с 0,15 % С-Ni и 0,5 % С-Co ввиду отсутствия продуктов разложения нитратов никеля и кобальта,

способствующих протеканию окислительного крекинга. При обогащении АН с NiS3 реакции dealкилирования при деструкции смол приводят к увеличению количества газов C1-C2 до 4,0 % по сравнению с крекингом АН в присутствии с 0,5 % мас. С-Ni.

Таблица 3.29 – Состав газообразных продуктов крекинга АН в присутствии сульфидов никеля и кобальта

Газ, % мас.	ТК	Содержание, % мас.			
		C-Ni	NiS3	C-Co	CoS1
H <sub>2</sub>	0,01	0,03	0,03	0,03	0,04
CO+CO <sub>2</sub>	0,02	0,75	0,50	0,81	0,81
C <sub>1</sub>	0,21	2,51	2,87	2,95	4,90
C <sub>2</sub>	0,09	1,25	1,13	1,25	2,87
C <sub>3</sub>	0,02	0,80	0,64	0,77	2,00
C <sub>4-5</sub>	0,04	0,73	0,43	0,38	1,35
S-сод.	0,04	1,92	1,50	1,51	1,63
C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub>	5,0	3,3	3,9	4,04	5,8
Выход	0,4	8,0	7,1	5,9	13,6

Крекинг АН в присутствии сульфидов никеля и кобальта (NiS3 и CoS1) сопровождается снижением содержания серы в жидких продуктах (рисунок 3.35). Использование NiS3 в качестве катализатора приводит к удалению 1,71 % мас. серы, что ниже аналогичного показателя, полученного при обогащении АН с 0,15 % C-Ni на 0,41 % мас. Напротив, крекинг АН с CoS1 способствует снижению содержания серы до 2,84 % мас. Увеличение этого показателя по сравнению с 0,5 % мас. С-Co может быть следствием протекания dealкилирования САВ и конверсии новообразованных УВ, содержащих сернистые фрагменты, в газообразные и коксоподобные продукты.

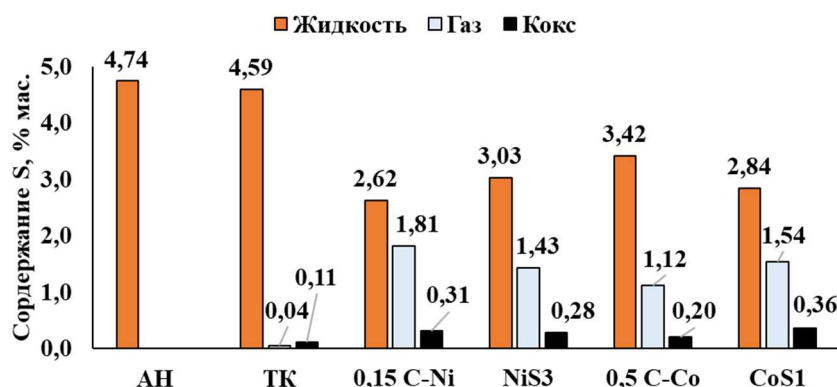


Рисунок 3.35 – Содержание серы в продуктах крекинга АН в присутствии сульфидов Ni и Co

На основании результатов анализа фракционного и вещественного состава установлено, что крекинг АН в присутствии сульфидов никеля  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (NiS3) и кобальта  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (CoS1) приводит к снижению содержания САВ и увеличению выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью. Сульфид никеля  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  селективно разрушает смолы и асфальтены, что сопровождается образованием дополнительных 32,0 % мас. топливных фракций. Применение  $\text{Co}_9\text{S}_8$  в качестве катализатора способствует образованию большого количества газообразных продуктов (13,6 %) и кокса (5,9 % мас.). В процессе каталитического крекинга сульфиды никеля и кобальта взаимодействуют с серосодержащими компонентами нефти с образованием NiS и CoS (рисунок 3.36а и б).

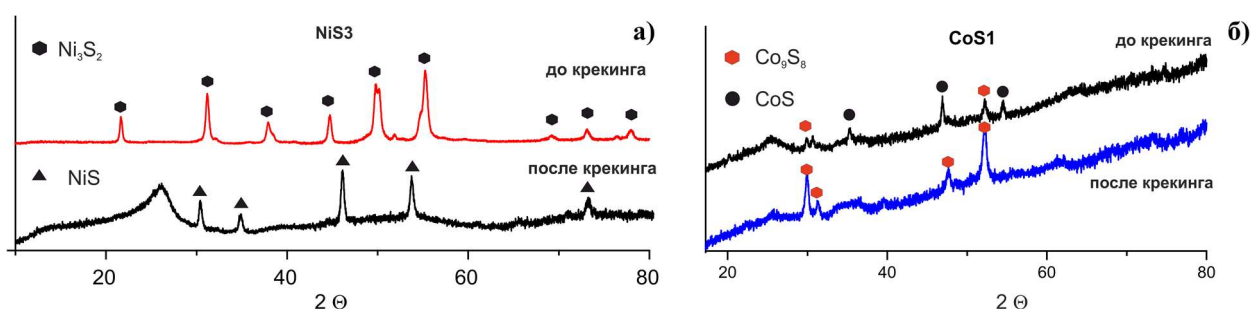


Рисунок 3.36 – Фазовый состав сульфидов никеля (а) и кобальта (б) до и после крекинга АН

### 3.2.6. Регенерация предшественника катализатора

Условия регенерации катализатора будут во многом определяться его конечным химическим составом. Согласно данным РФА (рисунок 3.5а и 3.25а), образующиеся сульфиды никеля и углеродистые отложения на его поверхности легко окисляются кислородом воздуха при высокой температуре. При этом углеродистые отложения (нефтяной кокс) будут окисляться до углекислого газа и воды, а сульфиды никеля до оксида никеля (II) и диоксида серы. Для определения оптимальной температуры прокаливанию твердого продукта крекинга, содержащего катализатор на основе соединений никеля (II), был проведен термогравиметрический анализ. Скорость нагрева составила 10 °С/мин, выдерживали 1 час при максимальной температуре, равной 950 °С. На рисунке 3.37 представлен график потери массы в зависимости от температуры для катализатора с нефтяным коксом. По данным термогравиметрического анализа видно, что максимальная потеря массы достигается при температуре 825 °С. Дальнейшее нагревание не приводит к снижению массы образца. После прокаливанию остаток представляет из себя оксид никеля (II) (рисунок 3.38).

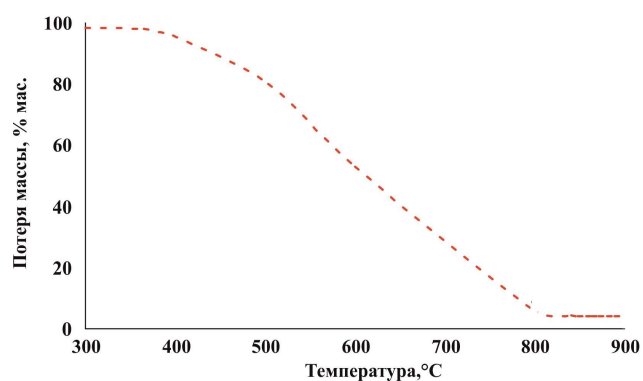


Рисунок 3.37–Термогравиметрическая кривая потери массы коксосодержащего катализатора 0,5 C-Ni

Следующая стадия регенерации предшественника катализатора включает взаимодействие оксида никеля (II) с раствором азотной кислоты ( $C = 0,1$  моль/л) при постоянном перемешивании в течение 1 часа. После реакции от раствора отделяют непрореагировавшее вещество методом декантации. Раствор выпаривают при  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до появления кристаллов нитрата никеля (II) (рисунок 3.38).

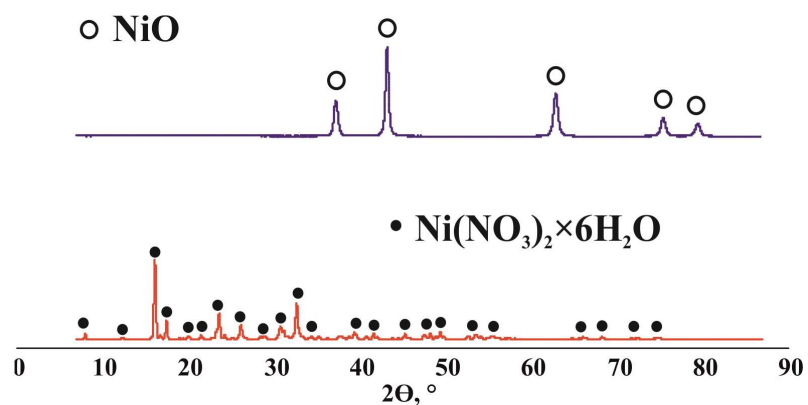


Рисунок 3.38 – Фазовый состав прокаленного коксосодержащего катализатора и регенерированного в присутствии азотной кислоты



## Выводы

1. Установлена зависимость степени деструкции компонентов тяжелых нефтей от типа и количества предшественника катализатора. Выявлено, что образование дополнительного количества светлых фракций при крекинге высокосернистых тяжелых нефтей в присутствии прекурсоров Ni-содержащих катализаторов обусловлено глубокой деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов, а прекурсоры Co-содержащих катализаторов селективно разрушают высококипящие компоненты масел.

2. Впервые установлено влияние предварительного растворения предшественников Ni- и Co-содержащих катализаторов в воде, этаноле и ацетоне на состав продуктов крекинга тяжелых нефтей. Показано, что использование ацетона в качестве растворителя прекурсоров катализаторов способствует увеличению выхода светлых фракций с 30,8 – 32,5 % до 60 – 63 % мас. по сравнению с исходными нефтями, замедлению коксообразования (в 2 – 2,5 раза) и удалению до 44 % отн. сернистых соединений. Установлено, что увеличение содержания топливных фракций обусловлен взаимодействием ацетона с компонентами масел.

3. Показано, что крекинг тяжелых нефтей в присутствии Ni- и Co-содержащих прекурсоров катализаторов сопровождается образованием индивидуальных и смешанных сульфидов никеля и кобальта ( $Ni_xS_y$ ,  $Co_9S_8$  и  $Co_{9-x}Ni_xS_8$ ), высокая активность которых способствует глубокой конверсии высокомолекулярных компонентов сырья. Установлено, что крекинг тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии  $Ni_3S_2$  сопровождается увеличением выхода масел с 63,3 % до 79 %, из которых 64,5 % мас. являются дистиллятными фракциями. Использование  $Co_9S_8$  приводит к образованию 5,9 % продуктов уплотнения и 13,6 % мас. газов вследствие его высокой крекирующей активности по отношению к компонентам нефти, в частности маслам.

4. Выявлены основные закономерности превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии Ni-содержащих прекурсоров катализаторов, растворенных в ацетоне. Установлено, что при каталитическом крекинге нефти Ашальчинского месторождения наблюдается высокая степень деструкции смол (70 % отн.), приводящая к образованию дополнительных количеств насыщенных и полиароматических компонентов масел. Увеличение выхода насыщенных и моноароматических компонентов масел при каталитическом крекинге нефти Зюзеевского месторождения обусловлено конверсией не только смол (55 % отн.), но и асфальтенов (40 % отн.).

5. Согласно данным структурно-группового анализа при каталитическом крекинге тяжелых нефтей в присутствии сульфидов никеля и кобальта ( $\text{Ni}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  и  $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ ) образуются преимущественно одноблочные высоксконденсированные молекулы смол и асфальтенов, за счет активного протекания реакций деалкилирования и ароматизации на поверхности сульфидов металлов. Установлено, что после каталитического крекинга тяжелых нефтей в асфальтенах снижается содержание гетероатомов в 1,5-2 раза по сравнению с исходными нефтями.

## Список сокращений

- АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения  
КИН – коэффициент извлечения нефти  
МЭА – Мировое энергетическое агентство  
EOR – enhanced oil recovery  
SAGD – Steam Assisted Gravity Drainage  
ТНАИ – Toe-to-Heel Air Injection  
ТУС – тяжелое углеводородное сырье  
САВ – смолисто-асфальтеновые вещества  
FCC – fluid catalytic cracking  
процесс ART – asphalt residual treating process –  
RCC – reduced crude oil conversion process  
БКЦ – Бренстедовские кислотные центры  
ВГО – вакуумный газойль  
УВ – углеводороды  
ММ – молекулярная масса  
АСК – активированный силикагель  
PDF – power diffraction file  
ПАУ – полиароматические углеводороды  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
РФА – рентгенофазовый анализ  
ТК – термический крекинг  
ПУ – продукты уплотнения  
КВ – крекинг в присутствии воды без катализатора  
КЭ – крекинг в присутствии этанол без катализатора  
КА – крекинг в присутствии ацетона без катализатора  
ОЧ – октановое число

## Список литературы

1. OPEC. 2023 World Oil Outlook 2045 // Organization of the Petroleum Exporting Countries. 2023. 300 p.
2. IEA (2023), World Energy Outlook 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>, Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
3. Eletskaa, P. M. Catalytic steam cracking of heavy oil feedstocks: A review / P. M. Eletskaa, O. O. Mironenko, R. G. Kukushkin, G. A. Sosnin, V. A. Yakovlev // Catalysis in Industry. – 2018. – Vol. 10. – P. 185-201.
4. Speight, J. G. Heavy oil recovery and upgrading / J. G. Speight– Gulf Professional Publishing, 2019.
5. Yakubov, M. R. Composition and Properties of Heavy Oil Resins / M. R. Yakubov, G. R. Abilova, S. G. Yakubova, N. A. Mironov // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60, No. 6. – P. 637-647.
6. Sun, Y. D. Influence of asphaltene on the residue hydrotreating reaction / Y. D. Sun, C. H. Yang, H. Zhao, H. H. Shan, B. X. Shen // Energy & Fuels. – 2010. – Vol. 24. – No. 9. – P. 5008-5011.
7. Jadhav, R. M. Synergistic effect of nickel nanoparticles with tetralin on the rheology and upgradation of extra heavy oil / R. M. Jadhav, G. Kumar, N. Balasubramanian, J. S. Sangwai // Fuel. – 2022. – Vol. 308. – P. 122035.
8. Djimasbe, R. Oil dispersed nickel-based catalyst for catalytic upgrading of heavy oil using supercritical water / R. Djimasbe, M.A. Varfolomeev, A.A. Al-Muntaser, C. Yuan, D.A. Feoktistov, M.A. Suwaid, A.J. Kirgizov, R.R. Davletshin, A.L. Zinnatullin, S.D. Fatou, R.I. Galeev, I.Z. Rakhmatullin, M. Kwofie, V.V. Klochkov, K.Y. Prochukhan // Fuel. – 2022. – Vol. 313. – P. 1122702.
9. Adams, J. J. Asphaltene adsorption, a literature review / J. J. Adams // Energy & Fuels. – 2014. – Vol. 28. – No. 5. – P. 2831-2856.
10. Nguyen, N. T. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene / N. T. Nguyen, K. H. Kang, C. W. Lee, G. T. Kim, S. Park, Y. K. Park // Fuel. – 2019. – Vol. 235. – P. 677-686.
11. Nguyen, T. H. Hydrodemetallization of heavy oil: Recent progress, challenge, and future prospects / T. H. Nguyen, Q. A. Nguyen, A. N. T. Cao, T. Ernest, T. B. Nguyen, P. T. Pham, T. M. Nguyen // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Vol. 216. – P. 110762.

12. Chen, G. Zn (II) complex catalyzed coupling aquathermolysis of water-heavy oil-methanol at low temperature / G. Chen, Yuan W., Yan J., Meng M., Guo Z., Gu X., Zhang J., Qu C., Song H., Jeje A. // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – P. 197-202.
13. Свириденко Н. Н. Вестник Томского Государственного Университета. Химия / Н. Н. Свириденко, Х. Х. Уразов, Е. А. Сударев // Вестник Томского Государственного Университета. Химия Учредители: Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет. – №. 28. – С. 22-33.
14. Aliev, F. A. In-situ heavy oil aquathermolysis in the presence of nanodispersed catalysts based on transition metals / F. A. Aliev, I. I. Mukhamatdinov, S. A. Sitnov, M. R. Ziganshina, Y. V. Onishchenko, A. V. Sharifullin, A. V. Vakhin // *Processes*. – 2021. – Vol. 9. – No. 1. – P. 127.
15. Yeletsky, P. M. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals / P. M. Yeletsky, O. O. Zaikina, G. A. Sosnin, R. G. Kukushkin, V. A. Yakovlev // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 199. – P. 106239.
16. Santos, R. G. D. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods / R. G. D. Santos, W. Loh, A. C. Bannwart, O. V. Trevisan // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 31. – P. 571-590.
17. Gounder, R. M. Processing of heavy crude oils: challenges and opportunities / R. M. Gounder. – 2019.
18. Muñoz, J. A. D. Techno-Economic Study of the Effect of Different Distillates and Crude Oil Diluents on the Transportation by Pipeline of Heavy Crude Oil / J. A. D. Muñoz, J. Ancheyta // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63. – No. 4. – P. 2063-2072.
19. Awadh, S. M. The Effect of Nickel, Vanadium, Asphaltene, NSO and Sulfur on Crude Oil Quality / S. M. Awadh, H. S. Al-Mimar // *The Iraqi Geological Journal*. – 2023. – P. 137-144.
20. Qajar, J. A mechanistic study of the synergistic and counter effects of ultrasonic and solvent treatment on the rheology and asphaltene structure of heavy crude oil / J. Qajar, M. Razavifar, M. Riazi // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. – 2024. – Vol. 195. – P. 109619.
21. He, L. Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications / L. He, F. Lin, X. Li, H. Sui, Z. Xu // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – No. 15. – P. 5446-5494.
22. Al-Attas, T. A. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts / T. A. Al-Attas, S. A. Ali, M. H. Zahir, Q. Xiong, S. A. Al-Bogami, Z. O. Malaibari, M. M. Hossain // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – No. 9. – P. 7917-7949.

23. Riva, J. P. Heavy Oil and Tar Sand / J. P. Riva, G. I. Atwater // *Encyclopedia Britannica*. – 2016.
24. Полетаева О. Ю. Тяжелые, сверхвязкие, битуминозные, металлоносные нефти и нефтеносные песчаники / О. Ю. Полетаева, А. Ю. Леонтьев // *НефтеГазоХимия*. – 2019. – №. 1. – С. 19-24.
25. Morelos-Santos, O. Dispersed nickel-based catalyst for enhanced oil recovery (EOR) under limited hydrogen conditions / O. Morelos-Santos, A. I. Reyes de la Torre, J. A. Melo-Banda, A. M. Mendoza-Martínez, P. Schacht-Hernández, B. Portales-Martínez, I. Soto-Escalante, J. M. Domínguez-Esquivel, M. José-Yacamán // *Topics in Catalysis*. – 2020. – Vol. 63. – P. 504-510.
26. Li, Y. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil / Y. Li, Z. Wang, Z. Hu, B. Xu, Y. Li, W. Pu, J. Zhao // *Petroleum*. – 2021. – Vol. 7. – No. 2. – P. 117-122.
27. Taleb, M. Enhanced oil recovery from austin chalk carbonate reservoirs using faujasite-based nanoparticles combined with low-salinity water flooding / M. Taleb, F. Sagala, A. Hethnawi, N. N. Nassar // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 35. – No. 1. – P. 213-225.
28. Suwaid, M. A. In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal-based catalysts / M. A. Suwaid, M. A. Varfolomeev, A. A. Al-Muntaser, C. Yuan, V. L. Starshinova, A. Zinnatullin, F.G. Vagizov, I.Z. Rakhmatullin, D.A. Emelianov, A. E. Chemodanov // *Fuel*. – 2020. – Vol. 281. – P. 118753.
29. Al-Muntaser, A. A. Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst / A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev, M. A. Suwaid, M. M. Saleh, R. Djimasbe, C. Yuan, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2022. – Vol. 313. – P. 122652.
30. Fingas, M. Introduction to oil chemistry and properties / M. Fingas // *Handbook of oil spill science and technology*. – 2014. – P. 51-77.
31. Yakubov, M. R. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins / M. R. Yakubov, K. O. Sinyashin, G. R. Abilova, E. G. Tazeeva, D. V. Milordov, S. G. Yakubova, Y. Y. Borisova // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – P. 849-854.
32. Minale, M. Effect of solvents on the microstructure aggregation of a heavy crude oil / M. Minale, M. C. Merola, C. Carotenuto // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 177. – P. 299-308.
33. Demirbas, A. Removing of resins from crude oils / A. Demirbas, O. Taylan // *Petroleum Science and Technology* – 2016. – Vol. 34. – No. 8. – P. 771-777.

34. Akhmetova, G. R. Composition of Heavy Oil Resins and Their Effect on the Stability of Asphaltenes / G. R. Akhmetova, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, P. I. Gryaznov, D. I. Tazeev, Feyzrakhmanov A. I., Turabova L. E. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2023. – Vol. 59. – No. 1. – P. 22-27.
35. Liang, T. Molecular simulation of resin and the calculation of molecular bond energy / T. Liang, Z. W. Zhan, Y. R. Zou // *ACS omega*. – 2021. – Vol. 6. – No. 42. – P. 28254-28262.
36. Anisimov, M. A. Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes / M. A. Anisimov, Y. M. Ganeeva, E. E. Gorodetskii, V. A. Deshabo, V. I. Kosov, V. N. Kuryakov, I. K. Yudin // *Energy & Fuels*. – 2014. – T. 28. – №. 10. – C. 6200-6209.
37. Andersen, S. I. Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in organic solution / S. I. Andersen, J. M. Del Rio, D. Khvostitchenko, S. Shakir, C. Lira-Galeana // *Langmuir*. – 2001. – Vol 17. – No. 2. – P. 307-313.
38. Yakubov, M. R. Inhibition of asphaltene precipitation by resins with various contents of vanadyl porphyrins / M. R. Yakubov, G. R. Abilova, K. O. Sinyashin, D. V. Milordov, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, Y. Y. Borisova // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – No. 11. – P. 8997-9002.
39. Salehzadeh, M. Investigating the role of asphaltenes structure on their aggregation and adsorption/deposition behavior / M. Salehzadeh, M. M. Husein, C. Ghotbi, V. Taghikhani, B. Dabir // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 230. – P. 212204.
40. Ganeeva, Y. M. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems / Y. M. Ganeeva, T. Y. N. Yusupova, G. V. E. Romanov // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – T. 80. – №. 10. – C. 993.
41. Primerano, K. Asphaltenes and maltenes in crude oil and bitumen: A comprehensive review of properties, separation methods, and insights into structure, reactivity and aging / K. Primerano, J. Mirwald, B. Hofko // *Fuel*. – 2024. – Vol. 368. – P. 131616.
42. Camacho-Morán, V. Determination by PIXE of the metallic content in vacuum residue, asphaltenes and maltenes / V. Camacho-Morán, E. T. Romero-Guzmán, J. López-Monroy, J. J. Ramírez-Torres, P. Villasenor-Sanchez, J. A. Aspiazu-Fabian // *Petroleum science and technology*. – 2007. – Vol. 25. – No. 11. – P. 1391-1400.
43. Kayukova, G. P. Features of the elemental, structural-group, and microelement composition of asphaltenes from natural bitumens of the Permian deposits of Tatarstan / G. P. Kayukova, A. N. Mikhailova, I. I. Vandyukova // *Petroleum Science and Technology*. – 2020. – Vol. 38. – No. 1. – P. 18-23.
44. Janesko, B. G. Half-pancake bonding in asphaltenes / B. G. Janesko, E. N. Brothers // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – No. 19. – P. 15657-15662.

45. Cui, P. Investigating aggregation of heavy oil droplets: Effect of asphaltene anionic carboxylic / P. Cui, H. Zhang, S. Yuan // *Chemical Physics Letters*. – 2024. – Vol. 845. – P. 141315.
46. Nguyen, M. T. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives / M. T. Nguyen, D. L. T. Nguyen, C. Xia, T. B. Nguyen, M. Shokouhimehr, S. S. Sana, Q. Van Le // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 213. – P. 106681.
47. Dolomatov, M. Y. Structure of asphaltene molecules and nanoclusters based on them / M. Y. Dolomatov, S. A. Shutkova, R. Z. Bakhtizin, M. M. Dolomatova, K. F. Latypov, K. A. Gilmanshina, B. R. Badretdinov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60. – P. 16-21.
48. Chacón-Patiño, M. L. Advances in asphaltene petroleomics. part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy & fuels*. – 2017. – Vol. 31. – No. 12. – P. 13509-13518.
49. Chacón-Patiño, M. L. Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy & fuels*. – 2018. – Vol. 32. – No. 1. – P. 314-328.
50. Chacón-Patiño, M. L. Advances in asphaltene petroleomics. Part 3. Dominance of island or archipelago structural motif is sample dependent / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy & Fuels*. – 2018. – Vol. 32. – No. 9. – P. 9106-9120.
51. McKenna, A. M. Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis / A. M. McKenna, J. M. Purcella, R. P. Rodgers, A. G. Marshall // *Analytical chemistry*. – 2006. – Vol. 78. – No. 16. – P. 5906-5912.
52. Mullins O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – No. 4. – P. 2179-2207.
53. Ekramipooya A. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study / A. Ekramipooya, F. M. Valadi, A. Farisabadi, M. R. Gholami // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 334. – P. 116109.
54. Wang, L. T. Visbreaking of heavy oil with high metal and asphaltene content / L. T. Wang, Y. Y. Hu, L. H. Wang, Y. K. Zhu, H. J. Zhang, Z. B. Huang, P. Q. Yuan // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 159. – P. 105336.
55. Hemmati-Sarapardeh, A. Effect of asphaltene structure on its aggregation behavior in toluene-normal alkane mixtures / A. Hemmati-Sarapardeh, F. Ameli, M. Ahmadi, B. Dabir,



- A. H. Mohammadi, L. Esfahanizadeh // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – Vol. 1220. – P. 128605.
56. Qiao, P. Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling / P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – No. 4. – P. 3330-3337.
57. Mousavi M. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil / M. Mousavi, T. Abdollahi, F. Pahlavan, E. H. Fini // *Fuel*. – 2016. – Vol. 183. – P. 262-271.
58. Hauser, A. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy / A. Hauser, F. AlHumaidan, H. Al-Rabiah, M. A. Halabi // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – No. 7. – P. 4321-4332.
59. Ghashghaee, M. Two-step thermal cracking of an extra-heavy fuel oil: experimental evaluation, characterization, and kinetics / M. Ghashghaee, S. Shirvani // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – No. 22. – P. 7421-7430.
60. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Д. Спейт // СПб.: ЦОП «Профессия». – 2012. – С. 384.
61. Singh, J. Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: A critique / J. Singh, S. Kumar, M. O. Garg // *Fuel processing technology*. – 2012. – Vol. 94. – No. 1. – P. 131-144.
62. Joshi, J. B. Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review / J. B. Joshi, A. B. Pandit, K. L. Kataria, R. P. Kulkarni, A. N. Sawarkar, D. Tandon, M. M. Kumar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47. – No. 23. – P. 8960-8988.
63. Тихонов, А. А. Конструктивные особенности реакционных камер установок висбрекинга / А. А. Тихонов, Г. И. Низамова, М. Ю. Доломатов // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – №. 3. – С. 58-69.
64. Speight, J. G. Visbreaking: A technology of the past and the future / J. G. Speight // *Scientia Iranica*. – 2012. – Vol. 19. – No. 3. – P. 569-573.
65. Тараканов Г. В. Термическая переработка нефтяных и газоконденсатных остатков в среде водорода / Г. В. Тараканов, А. Ф. Нурахмедова // *Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность*. – 2015. – №. 1 (59). – С. 32-40.
66. Манаров, Е. М. Hydrovisbreaking petroleum resids / Е. М. Манаров, А. F. Ishkil'din, А. F. Akhmetov // *Chemistry and technology of fuels and oils*. – 1997. – Vol. 33. – P. 251-253.

67. Al-Marshed, A. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst / Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – No. 10. – P. 6306-6316.
68. Wisecarver K. Delayed coking / K. Wisecarver // *Springer Handbook of Petroleum Technology*. – 2017. – P. 903-913.
69. Gao H. Study on the catalytic cracking of heavy oil by proper cut for higher conversion and desirable products / H. Gao, G. Wang, R. Li, Ch. Xu, J. Gao // *Energy Fuels*. – 2012. – № 3. – P. 1880 – 1891.
70. Eigenberger, G. Catalytic fixed-bed reactors / G. Eigenberger, W. Ruppel // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2000.
71. Meyers R.A. *Handbook of Petroleum Refining Processes* / R.A. Meyers. McGraw-Hill Education, 2003. – 900 p.
72. Aljohani, O. W. The Effects of Temperature and Catalyst on Fluid Catalytic Cracking (FCC) of Crude Feed: A Study Using a Micro Activity Test Unit / O. W. Aljohani, A. M. Aitani. – 2024.
73. Гильмутдинов, А. Т. Обзор современных катализаторов, используемых в процессах каталитического крекинга / А. Т. Гильмутдинов, Л. З. Хисамова // *Вопросы науки и образования*. – 2019. – №. 5 (50). – С. 10-15.
74. Лиюн, Х. Новый катализатор крекинга для получения максимального выхода бензина / Х. Лиюн, Ш. Зенг, Ш. Рен, Я. Занг // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – №. 1. – С. 62-67.
75. Капустин, В. М. Химия и технология переработки нефти / В. М. Капустин, М. Г. Рудин // М.: Химия. – 2013. – С. 495.
76. Amini E. Synergetic effects of nano-boehmite and Y nano-zeolite on catalytic cracking of residue oil // *Scientific Reports*. – 2025. – Т. 15. – №. 1. – С. 1844.
77. Speight, J. G. Hydrotreating and desulfurization / J. G. Speight // *The refinery of the future*. – 2010. – P. 237-273.
78. Robinson, P. R. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals / P. R. Robinson, G. E. Dolbear // *Practical advances in petroleum processing*. – New York, NY: Springer New York. – 2006. – P. 177-218.
79. Bachrach, M. Understanding the hydrodenitrogenation of heteroaromatics on a molecular level / M. Bachrach, T. J. Marks, J. M. Notestein // *Acs Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 3. – P. 1455-1476.
80. Ichikawa, M. Organic liquid carriers for hydrogen storage / M. Ichikawa // *Solid-State Hydrogen Storage*. – Woodhead Publishing, 2008. – P. 500-532.

81. Wang, H. A highly active and anti-coking Pd-Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature / H. Wang, W. Yang, P. Tian, J. Zhou, R. Tang, S. Wu // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 529. – P. 60-67.
82. Hayes, J. R. Hydrodesulfurization properties of rhodium phosphide: comparison with rhodium metal and sulfide catalysts / J. R. Hayes, R. H. Bowker, A. F. Gaudette, M. C. Smith, C. E. Moak, C. Y. Nam, M. E. Bussell // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 276. – No. 2. – P. 249-258.
83. Kazakova, M. A. Boosting hydrodesulfurization activity of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via selective graphitization of alumina surface / M. A. Kazakova, Y. V. Vatutina, I. P. Prosvirin, E. Y. Gerasimov, A. V. Shuvaev, O. V. Klimov, M. O. Kazakov // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 317. – P. 111008.
84. Xia, B. Effects of the active phase of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified using cerium and phosphorus on the HDS performance for FCC gasoline / B. Xia, L. Cao, K. Luo, L. Zhao., X. Wang, J. Gao, C. Xu // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – No. 5. – P. 4462-4473.
85. Sukhorukov, D. A. Upgrading of sewage sludge-derived pyrolysis oil via hydrotreatment over NiMo-based catalysts / D. A. Sukhorukov, R. G. Kukushkin, M. V. Alekseeva, O. A. Bulavchenko, O. O. Zaikina, M. E. Revyakin, V. A. Yakovlev // *Fuel*. – 2024. – Vol. 359. – P. 130383.
86. Klimov, O. V. CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil / O. V. Klimov, K. A. Nadeina, P. P. Dik, G. I. Koryakina, V. Y. Pereyma, M. O. Kazakov, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 271. – P. 56-63.
87. Климов, О. В. Новый катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля-сырья каталитического крекинга / О. В. Климов, Г. И. Корякина, Е. Ю. Герасимов, П. П. Дик, К. А. Леонова, Р. В. Будуква, А. Р. Носков // *Катализ в промышленности*. – 2014. – №. 5. – С. 56-64.
88. Vatutina, Y. V. Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts / Y. V. Vatutina, K. A. Nadeina, O. V. Klimov, M. O. Kazakov, I. G. Danilova, S. V. Cherepanova, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 375. – P. 377-392.
89. Kwao, S. Review of Current Advances in Hydrotreating Catalyst Support / S. Kwao, S. Vedachalam, A. K. Dalai, J. Adjaye // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024.
90. Brunet, S. Effect of Mesoporous Zirconia Support on the Activity and Selectivity of 4, 6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization / S. Brunet, B. Lebeau, I. Naboulsi, L.

- Michelin, J. D. Comparot, C. Marichal, J. L. Blin // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – No. 10. – P. 1162.
91. Wang, H. Preparation of highly dispersed W/ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts at high WO<sub>3</sub> loading via a microwave hydrothermal method / H. Wang, Z. Yao, X. Zhan, Y. Wu, M. Li // *Fuel*. – 2015. – Vol. 158. – P. 918-926.
  92. Saab, R. Synthesis and performance evaluation of hydrocracking catalysts: A review / R. Saab, K. Polychronopoulou, L. Zheng, S. Kumar, A. Schiffer // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – Vol. 89. – P. 83-103.
  93. Dik, P. P. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of zeolite properties / P. P. Dik, I. G. Danilova, I. S. Golubev, M. O. Kazakov, K. A. Nadeina, S. V. Budukva, A. S. Noskov // *Fuel*. – 2019. – Vol. 237. – P. 178-190.
  94. Ortega García, F. J. Heavy oil hydrocracking on a liquid catalyst / F. J. Ortega García, E. Mar Juárez // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – No. 8. – P. 7995-8000.
  95. Sun, B. Preparation of Iron-Based Catalysts by Mechanical Solid-Phase Ball Milling and Their Applications in Cohydrogenation of Coal and Petrochemical Coking Residual Oil / B. Sun X. Huang, H. Huang, X. Zhang, W. Shang, S. Sun, K. Li // *ACS omega*. – 2023. – Vol. 8. – No. 28. – P. 25134-25141.
  96. Angeles, M. J. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst / M. J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramírez // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220. – P. 274-294.
  97. Zhang, S. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology / S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – No. 6. – P. 3057-3062.
  98. Luo, H. Preparation of Oil-soluble Fe-Ni sulfide nanoparticles for Slurry-Phase hydrocracking of residue / H. Luo, J. Sun, W. Deng, C. Li, F. Du // *Fuel*. – 2022. – Vol. 321. – P. 124029.
  99. Zhang, Z. Experimental study of in-situ upgrading for heavy oil using hydrogen donors and catalyst under steam injection condition / Z. Zhang, M. Barrufet, R. Lane, D. Mamora // *SPE Heavy Oil Conference Canada*. – 2012. – SPE-157981.
  100. Chen, Y. The viscosity reduction of nano-keggin-K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> in catalytic aquathermolysis of heavy oil / Y. Chen, Y. Wang, Lu J., C. Wu // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – No. 8. – P. 1426-1434.
  101. Ortiz-Moreno, H. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor / H. Ortiz-Moreno, J. Ramírez, R. Cuevas, G. Marroquín, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2012. – Vol. 100. – P. 186-192.

102. Abdrabou, M. K. Recent Developments in the Utilization of Unconventional Resources: A Focus on Partial Upgrading Techniques and Sustainability of Canadian Oil Sand Bitumen / M. K. Abdrabou, X. Han, Y. Zeng, Y. Zheng // *Resources Chemicals and Materials*. – 2024. – In Press, Corrected Proof
103. Askarian, M. Heavy oil upgrading via hydrodynamic cavitation in the presence of an appropriate hydrogen donor / M. Askarian, A. Vatani, M. Edalat // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 151. – P. 55-61.
104. Gharibshahi, R. Parametric optimization of in-situ heavy oil upgrading using simultaneous microwave radiation and magnetic nanohybrids via Taguchi approach / R. Gharibshahi, M. Omidkhah, A. Jafari, N. Mehrooz // *Fuel*. – 2022. – Vol. 325. – P. 124717.
105. Mutyala, S. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review / S. Mutyala, C. Fairbridge, J. J. Paré, J. M. Bélanger, S. Ng, R. Hawkins // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91. – No. 2. – P. 127-135.
106. Morelos-Santos, O. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles / O. Morelos-Santos, A. R. De La Torre, J. A. Melo-Banda, P. Schacht-Hernández, B. Portales-Martínez, I. Soto-Escalante, M. José-Yacamán // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol. 392. – P. 60-71.
107. Guo, K. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review / K. Guo, H. Li, Z. Yu // *Fuel*. – 2016. – Vol. 185. – P. 886-902.
108. Zhao, F. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking/ F. Zhao, Y. Liu, N. Lu, T. Xu, G. Zhu, K. Wang // *Energy Reports*. – 2021. – Vol. 7. – P. 4249-4272.
109. Li, C. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil / C. Li, W. Huang, C. Zhou, Y. Chen // *Fuel*. – 2019. – Vol. 257. – P. 115779.
110. Sahu, R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues/ R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y. P. Jeon, C. W. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 27. – P. 12-24.
111. Petrukhina, N. N. Nickel–molybdenum and cobalt–molybdenum sulfide hydrogenation and hydrodesulphurization catalysts synthesized in situ from bimetallic precursors / N. N. Petrukhina, I. A. Sizova, A. L. Maksimov // *Catalysis in Industry*. – 2017. – Vol. 9. – P. 247-256.
112. Mukhamatdinov, I. I. Influence of Co-based catalyst on subfractional composition of heavy oil asphaltenes during aquathermolysis/ I. I. Mukhamatdinov, I. S. S. Salih, I. Z. Rakhmatullin, S. A. Sitnov, A. V. Laikov, V. V. Klochkov, A. V. Vakhin // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 186. – P. 106721.

113. Vakhin, A. V. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: Some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor/ A. V. Vakhin, F. A. Aliev, I. I. Mukhamatdinov, S. A. Sitnov, S. I. Kudryashov, I. S. Afanasiev, D. K. Nurgaliev // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – No. 2. – P. 189.
114. Lakhova, A. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals / A. Lakhova, S. Petrov, D. Ibragimova, G. Kayukova, A. Safiulina, A. Shinkarev, R. Okekwe // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 153. – P. 385-390.
115. Shi, B. Synergism between hydrogen donors and dispersed catalysts in residue hydrocracking / B. Shi, D. Lin, L. Wang, G. Que // *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*. – 2001. – Vol. 46. – No. 4. – P. 410-413.
116. Zhou B., Zhou Z., Wu Z. Hydrocarbon-soluble, bimetallic catalyst precursors and methods for making same // *Patent USA 7842635*. – 2010.
117. Grabchenko, M. Design of Ni-based catalysts supported over binary La-Ce oxides: Influence of La/Ce ratio on the catalytic performances in DRM / M. Grabchenko, G. Pantaleo, F. Puleo, T. S. Kharlamova, V. I. Zaikovskii, O. Vodyankina, L. F. Liotta // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 382. – P. 71-81.
118. Guo, K. Monodispersed nickel and cobalt nanoparticles in desulfurization of thiophene for in-situ upgrading of heavy crude oil / K. Guo, V. F. Hansen, H. Li, Z. Yu // *Fuel*. – 2018. – Vol. 211. – P. 697-703.
119. Guo, K. Metallic nanoparticles for enhanced heavy oil recovery: promises and challenges/ K. Guo, H. Li, Z. Yu// *Energy Procedia*. – 2015. – Vol. 75. – P. 2068-2073.
120. Urazov, K. K. Influence of a Precursor Catalyst on the Composition of Products in Catalytic Cracking of Heavy Oil / K. K. Urazov, N. N. Sviridenko, Y. A. Sviridenko, V. R. Utyaganova // *Energies*. – 2024. – Vol. 17. – No. 9. – P. 2016.
121. Urazov, K. K. NiO based catalysts obtained “in-situ” for heavy crude oil upgrading: Effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition / K. K. Urazov, N. N. Sviridenko // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2021. – Vol. 127. – P. 151-156.
122. Urazov, K. K. Influence of In Situ Formed Nickel-and Cobalt-Containing Catalysts on the Mechanism of Conversion of Heavy Oil Asphaltenes / K. K. Urazov, N. N. Sviridenko // *Solid Fuel Chemistry*. – 2023. – Vol. 57. – No. 1. – P. 76-81.
123. Liotta, L. F. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> interaction and catalytic activity / L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, G. Deganello // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 66. – No. 3-4. – P. 217-227.

124. Корнеев, Д. С. К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур / Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т. 28. – №. 3. – С. 337.
125. Petitto, S. C. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO (100), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (110) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) with oxygen and water / S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 281. – No. 1-2. – P. 49-58.
126. Nassar, N. N. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles / N. N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*. – 2011. – Vol. 384. – No. 1-3. – P. 145-149.
127. Tyo, E. C. Oxidative dehydrogenation of cyclohexane on cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: the effect of particle size on activity and selectivity / E. C. Tyo, C. Yin, M. Di Vece, Q. Qian, G. Kwon, S. Lee, S. Vajda // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2. – No. 11. – P. 2409-2423.
128. Crelling, J. C. Chapter 7 Coal Carbonization / Suárez-Ruiz I., Crelling J. C. // *Applied Coal Petrology* Eds.; Elsevier: Burlington– 2008. – P. 173-192.
129. Picón-Hernández, H. J. Morphological classification of coke formed from the Castilla and Jazmín crude oils / H. J. Picón-Hernández, A. Centeno-Hurtado, E. F. Pantoja-Agreda // *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*. – 2008. – Vol. 3. – No. 4. – P. 169-183.
130. Goodarzi, F. A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries / F. Goodarzi, S. Zendehboudi // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 97. – No. 1. – P. 281-309.
131. Yu, X. Catalytic Aquathermolysis of Emulsified Residual Oils with Naphthenates / X. Yu, X. Zhou, H. Jiang, N. Wang, , Y. Hu, T. Yu // *ACS omega*. – 2024. – Vol. 9. – No. 15. – P. 17681-17690.
132. Zhao, W. Water dissociative adsorption on NiO (111): energetics and structure of the hydroxylated surface / W. Zhao, M. Bajdich, S. Carey, A. Vojvodic, J. K. Nørskov, C. T. Campbell // *Acs Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – No. 11. – P. 7377-7384.
133. Yaseen, S. Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents / S. Yaseen, G. A. Mansoori // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 156. – P. 118-124.
134. Duprez, D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts / D. Duprez // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 82. – No. 2. – P. 111-157.

135. Li, M. R. Reaction mechanism of ethanol on model cobalt catalysts: DFT calculations / M. R. Li, J. Chen, G. C. Wang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – No. 26. – P. 14198-14208.
136. Ashok, A. Effect of Ni incorporation in cobalt oxide lattice on carbon formation during ethanol decomposition reaction / A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S. A. Mansour, F. Tarlochan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 254. – P. 300-311.
137. Obras-Loscertales, M. D. L. Reaction kinetics of a NiO-based oxygen carrier with ethanol to be applied in chemical looping processes / M. D. L. Obras-Loscertales, A. Abad Secades, F. García Labiano, J. A. Ruiz, J. Adánez Elorza // *Fuel*. – 2023. – Vol. 345. – P. 128163.
138. Urazov, K. K. In-situ prepared dispersed Co and Ni catalysts for heavy oil upgrading: effect of Ni, Co, and acetone on product composition / K. K. Urazov, N. N. Sviridenko, M. V. Mozhayskaya, V. V. Chebodaeva, M. V. Grabchenko // *Petroleum Science and Technology*. – 2024. – P. 1-16.
139. Al-Muntaser, A. A. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study / A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev, M. A. Suwaid, D. A. Feoktistov, C. Yuan, A. E. Klimovitskii, G. D. Fedorchenko // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – P. 118957.
140. Rahman, A. Catalytic hydrogenation of acetone to isopropanol: an environmentally benign approach / A. Rahman // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. – 2010. – Vol. 5. – No. 2. – P. 113-126.
141. Shutkina, O. V. Selective hydrogenation of acetone in the presence of benzene / O. V. Shutkina, O. A. Ponomareva, P. A. Kots, I. I. Ivanova // *Catalysis today*. – 2013. – Vol. 218. – P. 30-34.
142. Kontchouo, F. M. B. Steam reforming of ethanol, acetaldehyde, acetone and acetic acid: Understanding the reaction intermediates and nature of coke / F. M. B. Kontchouo, o Y. Sha, S. Zhang, M. Gholizadeh, X. Hu // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – Vol. 265. – P. 118257.
143. Bérces, T. The decomposition of aldehydes and ketones / T. Bérces // *Comprehensive chemical kinetics*. – Elsevier, 1972. – Vol. 5. – P. 234-380.
144. Palankoev, T. A. Acetone Reaction Pathways as a Model Bio-oxygenate in a hydrocarbon medium on zeolite Y and ZSM-5 catalysts: In Situ FTIR Study / T. A. Palankoev, K. I. Dement'ev, D. V. Kuznetsova, G. N. Bondarenko, A. L. Maximov // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – No. 29. – P. 10892-10899.
145. Al-Rashidy, A. H. Hydrocracking of LVGO using dispersed catalysts derived from soluble precursors: performance evaluation and kinetics / A. H. Al-Rashidy, T. A. Al-Attas, S. A.



- Ali, S. A. Al-Bogami, S. A. Razzak, M. M. Hossain // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – No. 32. – P. 14709-14718.
146. Jeon, S. G. Preparation and application of an oil-soluble CoMo bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen / S. G. Jeon, J. G. Na, C. H. Ko, K. B. Yi, N. S. Rho, S. B. Park // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – No. 10. – P. 4256-4260.
147. Bezverkhyy, I. Preparation of Highly Dispersed Pentlandites (M, M')<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (M, M' = Fe, Co, Ni) and Their Catalytic Properties in Hydrodesulfurization / I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, M. Danot // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – No. 23. – P. 7709-7715.
148. Arafat, S. W. Nanofabrication and functional characterization of Co<sub>9-x</sub>Ni<sub>x</sub>S<sub>8</sub> nanoparticles for optoelectronic applications / S. W. Arafat, Z. K. Heiba, M. M. Sanad, H. Elshimy, H. S. AlSalem, A. M. Alenad, T. A. Taha // *Optical Materials*. – 2022. – Vol. 129. – P. 112561.
149. Петренко, Т. В. Применение метода спектрофотометрии для исследования устойчивости нефти Усинского месторождения/ Т. В. Петренко, Д. И. Чуйкина, Л. Д. Стахина. – 2018.
150. Lewis, A. D. CO<sub>2</sub> gasification rates of petroleum coke in a pressurized flat-flame burner entrained-flow reactor / A. D. Lewis, E. G. Fletcher, T. H. Fletcher // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – No. 7. – P. 4447-4457.
151. Marsh, H. Structure and formation of shot coke—a microscopy study / H. Marsh, C. Calvert, J. Bacha // *Journal of materials science*. – 1985. – Vol. 20. – P. 289-302.
152. Chen, K. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes / K. Chen, H. Zhang, U. K. Ibrahim, W. Xue, H. Liu, A. Guo // *Fuel*. – 2019. – Vol. 246. – P. 60-68.
153. Hoodless, R. C. D-tracer study of butadiene hydrogenation and tetrahydrothiophen hydrodesulphurisation catalysed by Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> / R. C. Hoodless, R. B. Moyes, P. B. Wells // *Catalysis today*. – 2006. – Vol. 114. – No. 4. – P. 377-382.
154. Gao, Q. Electronic modulation and vacancy engineering of Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> to synergistically boost efficient water splitting: Active vacancy-metal pairs / Q. Gao, W. Luo, X. Ma, Z. Ma., S. Li, F. Gou, M. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 310. – P. 121356.
155. Du, H. Surface Modification of Nickel Sulfide Nanoparticles: Towards Stable Ultra-Dispersed Nanocatalysts for Residue Hydrocracking / H. Du, D. Liu, H. Wu, W. Xia, X. Zhang, Z. Chen, H. Liu // *ChemCatChem*. – 2016. – T. 8. – №. 8. – C. 1543-1550.

156. Sanad, M. M. S. Structural characterization and electrochemical performance of Ni-doped  $\text{Co}_9\text{S}_8$  for Li-ion battery and asymmetric supercapacitor dual applications / M. M. Sanad, S. W. Arafat, Z. K. Heiba, H. Elshimy // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – T. 630. – C. 413707.