

На правах рукописи



Уразов Хошим Хошимович

**ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ
ПРИ КРЕКИНГЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: **Свириденко Никита Николаевич**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Ганеева Юлия Муратовна**
доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», Лаборатория химии и геохимии нефти, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией

Казаков Максим Олегович
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита диссертации состоится «28» мая 2025 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИХН СО РАН: <https://petroleum.su/wp-content/uploads/2025/02/Dissertaciya-UrazovH.H.pdf>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Ю. Коваленко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Увеличение среднесуточного потребления нефти приводит к истощению запасов легких/средних нефтей и росту зависимости нефтеперерабатывающей промышленности от тяжелой нефти. По разным оценкам, запасы тяжелого нефтяного сырья на территории Российской Федерации превышают запасы средних и легких нефтей в 3-4 раза. Несмотря на огромный ресурсный потенциал такого сырья, существует ряд проблем, связанных с его добычей, транспортировкой и переработкой. В последние десятилетия это стало стимулом для развития и совершенствования технологий переработки нефти.

Тяжелые нефти отличаются высокими показателями плотности и вязкости, что обусловлено содержанием до 50 % мас. смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Наличие САВ, принимая во внимание специфику их состава и строения, оказывает воздействие на стабильность нефтяной системы и, как следствие, на процессы добычи, транспортировки и переработки тяжелого сырья. Сложность конверсии тяжелых нефтей заключается в том, что смолы и асфальтены способны к образованию коксоподобных продуктов, накапливающихся на активных центрах катализаторов. В связи с этим исследование состава и структуры САВ и их взаимодействия друг с другом, а также создание новых способов их конверсии является ключевой задачей для более широкого вовлечения тяжелого углеводородного сырья в переработку и получения из него продуктов более высокого качества.

Одним из таких способов можно рассматривать каталитический крекинг тяжелых нефтей в присутствии дисперсных катализаторов, образующихся *in situ*, в частности сульфидов металлов. Простота получения активной формы катализатора в совокупности с использованием недорогих соединений, выступающих в качестве предшественников катализатора, открывает новые возможности переработки подобного сырья. Для создания эффективных методов трансформации компонентов тяжелых нефтей в легкокипящие фракции и их дальнейшего использования необходимы данные о влиянии используемых прекурсоров катализаторов на различные структурные фрагменты САВ. Однако, исследования трансформации высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей в присутствии различных прекурсоров катализаторов весьма ограничены.

Степень разработанности темы исследования. Рассмотрение тяжелых нефтей в качестве альтернативного источника углеводородного сырья послужило стимулом для создания способов и каталитических систем переработки такого сырья. Ведущие позиции в этой области занимают исследования научных коллективов из России (МГУ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИНХС РАН, КФУ, КНИТУ, КазНЦ РАН, ТатНИ-

ПИНЕФТЬ, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) и других стран (Университет Калгари, Китайский нефтяной университет, Тегеранский университет, Сеульский национальный университет, Исследовательский институт Нироо, Японский научно-исследовательский институт энергетических технологий). Несмотря на огромный объем проведенных работ, существует необходимость изучения комплексного влияния количества предшественников катализаторов на основе водорастворимых соединений никеля и кобальта, растворителей предшественников катализатора, фазового состава катализатора, образующегося *in situ*, на состав и структуру продуктов крекинга тяжелых нефтей, отличающихся по физико-химическим свойствам. В данной работе приведен систематический анализ данных по влиянию вышеуказанных фактов на продукты крекинга различных тяжелых нефтей.

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 (Ni_3S_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 Российской Федерации № 2773141 и № 2819895.

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

Апробация работы. Материалы 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 молодёжной школе-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 (сульфидов 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-спектрометрии и порошковой рентгеновской дифрактометрии. Автор участвовал в обсуждении результатов, написании статей и тезисов по теме исследования и принимал участие в научных конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 167 наименований. Работа изложена на 122 страницах и содержит 32 таблицы и 48 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен анализ литературных данных по теме исследования. Рассмотрены основные проблемы, приводящие к низкой глубине переработки тяжелых нефтей. Представлены сведения о смолах и асфальтенах, а также их взаимном влиянии в процессе переработки нефтей. Представлен обзор современных исследований по переработке тяжелого углеводородного сырья, их применимости по отношению к тяжелым нефтям.

Во **второй главе** представлены объекты исследований, в качестве которых вы-

браны тяжелые нефти Зюзеевского (ЗН) и Ашальчинского (АН) месторождений республики Татарстан. Исходные нефти отличаются по вязкости и плотности, что обусловлено разным содержанием полиароматических углеводородов (ПАУ) и смолисто-асфальтеновых веществ, а также их структурно-групповой организацией (таблица 1). Углеводородный состав ашальчинской нефти отличается большим относительным содержанием ароматических компонентов (42,5 % мас.), из которых преобладают моно- и триароматические углеводороды (УВ), по сравнению с ЗН. Количество фракций, выкипающих до 360 °С, в составе АН и ЗН незначительно отличается, однако для ашальчинской нефти на долю бензиновых фракций приходится 14,2 % отн., а для зюзеевской этот показатель составляет 43,8 % отн. Количество САВ в АН достигает 36,7 % мас., из которых на долю смол приходится 83,9 % отн. (таблица 1). В то время как для зюзеевской нефти содержание смол и асфальтенов составляет 21,5 % мас. и 10,4 % мас., соответственно. САВ зюзеевской нефти представляют собой усредненные молекулы с большей молекулярной массой, по сравнению с аналогичными компонентами ашальчинской нефти (таблица 2). При этом смолы АН и ЗН имеют равное количество структурных блоков в молекуле, в отличие от асфальтенов, где этот показатель больше для асфальтенов ЗН (3,8).

Таблица 1 – Физико-химическая характеристика тяжелых нефтей

Показатель	АН	ЗН
Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	978,1	940,0
Вязкость, ν^{20} , мм ² /с	1999,8	742,9
Атомное отношение Н/С	1,52	1,67
Содержание, % мас.		
НК-200 °С	4,6	13,5
200-360 °С	27,9	17,3
360-500 °С	41,6	25,1
>500 °С	25,9	44,1
Серы	4,74	4,53
Содержание, % мас.		
Насыщенные УВ	20,8	24,6
Ароматические УВ	42,5	43,5
Смолы	30,8	21,5
Асфальтены	5,9	10,4

Однако стоит отметить высокий фактор ароматичности (f_a) САВ ашальчинской нефти, что в совокупности с УВ составом приводит к низкому значению атомного отношения Н/С. Для проведения крекинга использовали стальные автоклавы объемом 12 см³, в которые загружали 7 г тяжелых нефтей (ЗН и АН). Продолжительность эксперимента составляла 60 и 80 минут для АН и ЗН, соответственно, при температуре 450 °С. Количество предшественников катализатора составило 0,1–0,5 % мас. при перерасчете на оксиды NiO и Co₃O₄. По оконча-

нии крекинга автоклав доставали из печи и охлаждали до комнатной температуры с последующим отбором газообразных, жидких и коксоподобных продуктов для определения их выхода и состава комплексом физико-химических методов анализа, которые подробно описаны во второй главе.

Таблица 2 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов АН и ЗН

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
	Н	1,5	2,5	0,7	0,6
	С	3,9	3,3	1,1	2,2
	О	2,8	6,0	2,2	1,1
Кольцевой состав:	К _о	16,9	24,7	7,6	8,6
	К _а	11,3	15,5	4,8	4,1
	К _н	5,6	9,2	2,8	4,5
Число блоков в молекуле, m _a		3,2	3,8	1,7	1,7
Средняя длина алкильных заместителей, n		3,6	3,6	4,6	4,3
Фактор ароматичности, f _a		51,3	48,5	39,7	34,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	С _а	42,9	62,0	16,7	20,0
	С _н	22,3	32,4	11,0	18,2
	С _п	18,4	33,6	14,4	21,2

Предшественниками катализаторов, образующихся *in situ*, выступали Ni(NO₃)₂·6H₂O (С-Ni) и Co(NO₃)₂·6H₂O (С-Co). Для предотвращения агломерации прекурсоров катализаторов в углеводородной среде были приготовлены их растворы в дистиллированной воде (В), этаноле (Э) и ацетоне (А) с массовой долей нитратов Ni и Co равной 50 % мас.

В процессе крекинга тяжелых нефтей предшественники Ni- и Co-содержащих катализаторов подвергаются разложению с последующим сульфидированием сернистыми соединениями, приводящим к формированию сульфидов металлов Me_xS_y. Для исследования влияния этапов *in situ* образования катализаторов в углеводородной среде были получены оксиды и сульфиды никеля и кобальта.

Оксид никеля NiO (O-Ni) и кобальта Co₃O₄ (O-Co) получены при прокаливании соответствующих нитратов Ni и Co в инертной атмосфере в течение 2 часов при 450 °С. Сульфиды металлов Me_xS_y были синтезированы гидротермальным методом. Предшественниками Ni и Co выступали Ni(CH₃COO)₂·4H₂O и Co(CH₃COO)₂·4H₂O. В качестве сульфидирующего агента выступал Na₂S₂O₃.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния количества и типа предшественников катализатора на состав продуктов крекинга АН и ЗН. Установлены зависимости изменения количественных и качественных характеристик продуктов крекинга от фазового состава катализатора, образующегося *in situ*.

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

3.1.1 Крекинг зюзеевской нефти в присутствии твердофазных предшественников

В таблице 3 представлен вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии оптимальных количеств С-Ni и С-Co. Термический крекинг (ТК) ЗН сопровождается деструкцией не менее 15,0 % мас. (47 % отн.) САВ с увеличением выхода масел до 74,7 % мас. и образованием 8,4 % мас. побочных продуктов, из которых на коксоподобные приходится 3,4 % мас. Каталитический крекинг ЗН с 0,5 % С-Ni способствует снижению содержания САВ, главным образом, за счет роста конверсии асфальтенов с 43,3 % отн. до 87,5 % отн., по сравнению с ТК. Однако высокий показатель деструкции САВ сопровождается образованием 13,5 % мас. побочных продуктов, из которых на кокс приходится 5,7 % мас. Это приводит к незначительному увеличению выхода масел до 75,8 % мас., что превосходит показатель ТК на 1,1 % мас. Использование кобальтсодержащего предшественника катализатора позволяет снизить содержание САВ с 31,9 % мас. до 20,6 % мас., по сравнению с исходной нефтью, с образованием дополнительных 5,3 % мас. масел. При этом до 70 % отн. разрушенных асфальтенов (2 % мас.) идет на образование коксоподобных продуктов.

Таблица 3 – Вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии С-Ni и С-Co

Содержание, % мас.	ЗН	ТК ¹	0,5 С-Ni	0,5 С-Co
M ²	68,1	74,7	75,8	73,4
C ³	21,5	11,0	9,4	12,2
A ⁴	10,4	5,9	1,3	8,4

Здесь и далее: 1 – термический крекинг, 2 – масла, 3 – смолы, 4 – асфальтены

По данным 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 (рисунок 1). Использование С-Ni и С-Co способствует увеличению суммарного количества бензиновых и дизельных фракций до 58,9 и 57,2 % мас. соответственно.

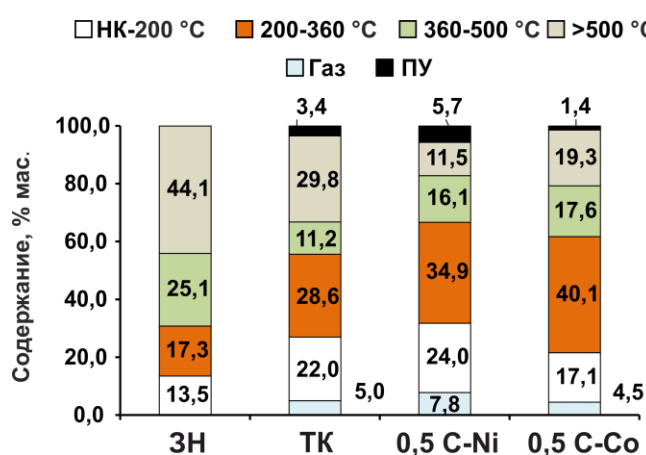


Рисунок 1 – Фракционный состав и выход продуктов крекинга зюзеевской нефти

По выходу фракций НК-360 °С в процессе каталитического крекинга можно сделать следующие выводы: катализатор на основе С-Ni способствует увеличению выхода светлых фракций в большей степени за счет конверсии компонентов вакуумного остатка, а для Со-содержащих за счет разрушения компонентов масел, выкипающих выше 360 °С.

Определение изменения фазового состава предшественников катализатора С-Ni и С-Co ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в процессе крекинга ЗН было проведено методом рентгенофазового анализа. Установлено, что С-Ni в интервале температур 250-300 °С разлагается до оксида никеля (II) (рисунок 2а). Вследствие низкой термической стабильности асфальтенов ЗН в указанном интервале температур наблюдается сульфидирование NiO с образованием Ni_3S_2 , который при дальнейшем взаимодействии с серо-содержащими компонентами нефти переходит в $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ и Ni_9S_8 .

Использование С-Co в качестве предшественников катализаторов при крекинге тяжелой нефти сопровождается образованием сульфида кобальта состава Co_9S_8 (рисунок 2б). В отличие от С-Ni для С-Co образование сульфида кобальта при 300 °С не наблюдается. На рентгенограмме образца С-Co-300 отсутствуют рефлексы, относящиеся к фазе Co_3O_4 , несмотря на присутствие NO_2 и O_2 (продукты разложения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) и термодинамическую возможность спонтанного перехода CoO в Co_3O_4 . Образование оксида кобальта (II) во многом объясняет низкие показатели деструкции высокомолекулярных компонентов нефти в экспериментах с 0,5 % С-Co ввиду отсутствия подвижного атома кислорода в решетке CoO .

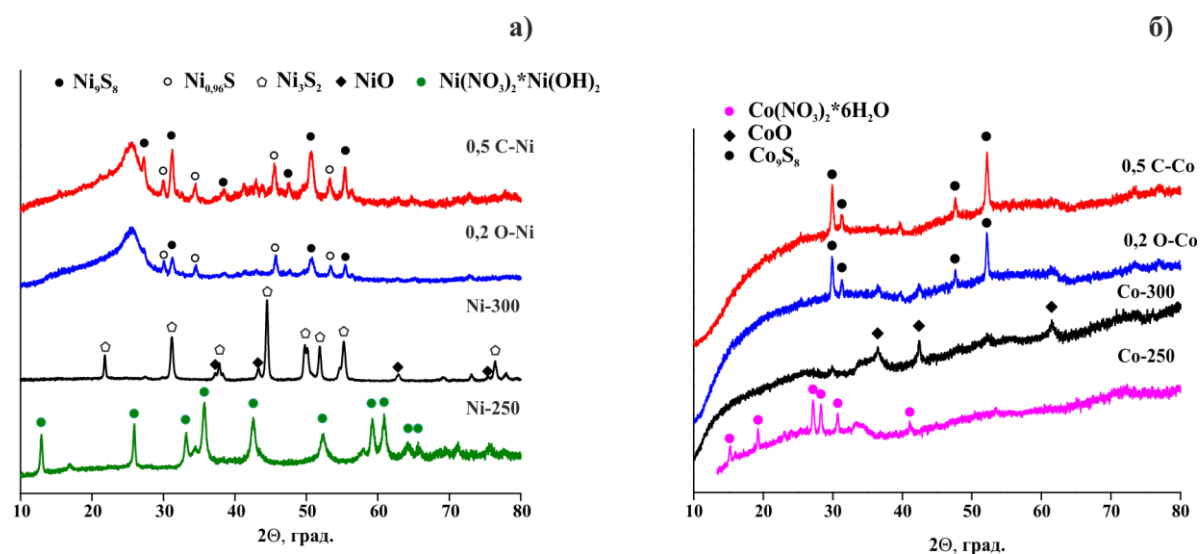


Рисунок 2 – Изменение фазового состава предшественников С-Ni (а) и С-Co (б)

Таким образом, на основании данных анализа фазовых превращений предшественников катализаторов и вещественного состава продуктов крекинга ЗН в присутствии 0,5 % С- Ni и 0,5 % мас. С-Co можно сделать следующие заключения:

- каталитически активными частицами являются сульфиды Ni_xS_y ($\text{Ni}_{0,96}\text{S}$, Ni_9S_8 и Ni_3S_2), образование которых начинается при 300 °С, 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 в сравнении с 0,5 % мас. С-Co объясняется большим адсорбционным средством NiO к асфальтенам;

- большая склонность Co-содержащих систем к снижению выхода масел при крекинге ЗН обусловлена тем, что Co_xO_y эффективнее при активации связей С-Н углеводородов, чем NiO.

3.1.2 Крекинг зюзеевской нефти в присутствии предварительно растворенных предшественников катализаторов

Для предотвращения возможной агломерации частиц катализатора, которая может привести к низким показателям конверсии САВ и образованию большого количества коксоподобных продуктов, прекурсоры предварительно растворяли в воде, этаноле и ацетоне. Данные растворители были выбраны ввиду возможного их участия при крекинге тяжелых нефтей в качестве доноров водорода, и как следствие, повышению качества получаемых продуктов.

На основании данных анализа вещественного и фракционного состава продуктов крекинга ЗН в присутствии растворов нитрата никеля (рисунок 3) установлено, что оптимальным растворителем является ацетон (0,15 А-Ni). Использование 0,15 А-Ni позволяет снизить содержание САВ и побочных продуктов. Использование воды замедляет конверсию САВ, вероятно, за счет изменения их структурной организации и свойств, вследствие образования обратной эмульсии. В присутствии раствора нитрата никеля в этаноле снижение суммарного содержания смол и асфальтенов больше, чем с 0,1 В-Ni и 0,15 А-Ni, однако наблюдается увеличение выхода побочных продуктов до 11,4 % мас.

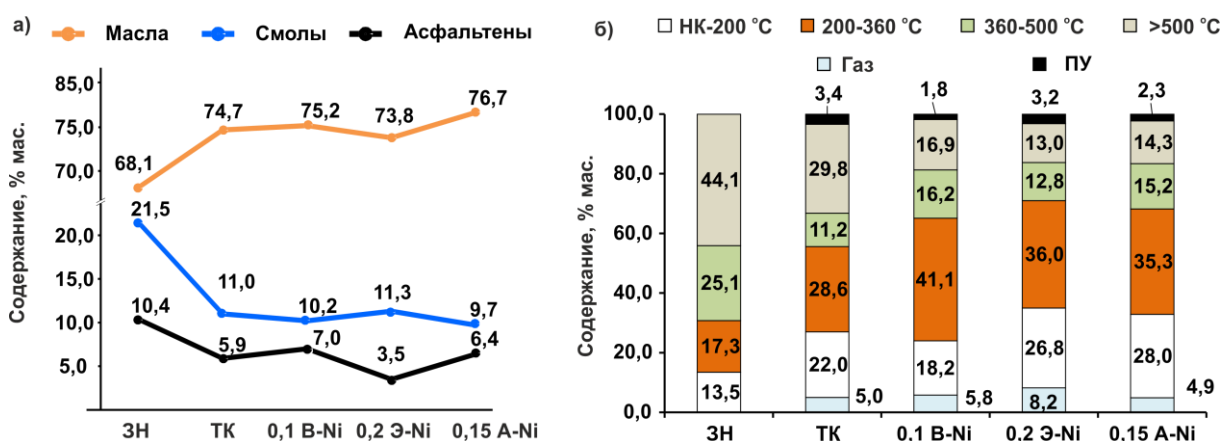


Рисунок 3 – Вещественный (а) и фракционный (б) состав продуктов крекинга ЗН в присутствии растворов нитрата никеля

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга ЗН показал увеличение выхода фракций, выкипающих до 360 °С, во всех экспериментах с

растворами нитрата никеля (А-Ni, Э-Ni, В-Ni) (рисунок 3б). Максимальное содержание бензиновых и дизельных фракций достигается при использовании 0,15 А-Ni и составляет 63,3 % мас. Для растворов кобальтсодержащего предшественника катализатора сохраняются тенденции изменения вещественного и фракционного состава, описанные в эксперименте с нитратом кобальта (II).

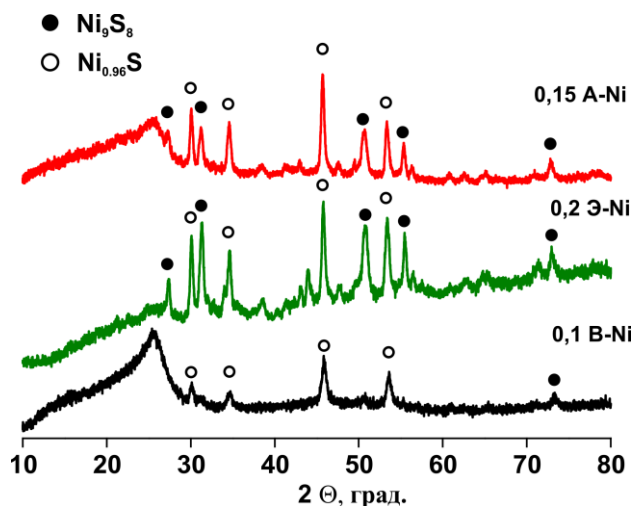


Рисунок 4 – Фазовый состав Ni-содержащих катализаторов, образующихся при крекинге ЗН из растворов предшественников

органические растворители не приводят к изменению фазового состава каталитически активных Ni_xS_y , которые были идентифицированы в серии С-Ni. Аналогичные изменения фазового состава наблюдались при крекинге ЗН с растворами предшественников кобальтсодержащих катализаторов.

3.1.3 Крекинг зюзеевской нефти в присутствии бикомпонентных катализаторов

Таблица 4 – Вещественный состав продуктов крекинга ЗН в присутствии NiCo и А-NiCo

Содержание, % мас.	ЗН	ТК	NiCo	А-NiCo
М	68,1	74,7	66,8	73,5
С	21,5	11,0	13,4	11,6
А	10,4	5,9	5,1	5,7

Использование NiCo сопровождается снижением содержания смол и асфальтенов на 8,1 % мас. и 5,3 % мас. соответственно, по сравнению с исходной нефтью (таблица 4). Выход побочных продуктов составил 14,7 % мас.

Увеличение доли газообразных продуктов при крекинге ЗН с NiCo, по сравнению с предыдущими экспериментами (0,5 % С-Ni и 0,5 % С-Co), связано с присутствием большого количества реакционноспособных продуктов разложения нитратов кобальта и никеля (O_2 и NO_2) (рисунок 5). Меньший выход масел, по сравнению с исход-

Рентгенофазовый анализ коксо-содержащего катализатора 0,1 % мас. В-Ni показал наличие фазы $Ni_{0,96}S$ (рисунок 4). Отсутствие рефлексов при углах $2\theta = 27,3; 31,3; 45,7$ и $53,4^\circ$ не исключает формирование аморфного сульфида никеля Ni_9S_8 . Использование этанола и ацетона в качестве растворителей для предшественников никель- и кобальтсодержащих катализаторов приводит к образованию окристаллизованных $Ni_{0,96}S$ и Ni_9S_8 . Следовательно, ор-

На основании полученных результатов (разделы 3.1.1 и 3.1.2) были приготовлены смеси предшественников катализаторов 0,5 % С-Ni + 0,5 % С-Co (NiCo) и 0,15 % А-Ni + 0,2 % С-Co (А-NiCo) для проведения крекинга зюзеев-

ной нефтью, обусловлен присутствием Со-содержащей системы. 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 кокса в 2,5 раза по сравнению с NiCo.

Каталитический крекинг в присутствии NiCo сопровождается образованием фаз Co_9S_8 и Ni_9S_8 (рисунок 6). Присутствие в системе ионов Ni способствует изоморфному замещению ионов Со в Co_9S_8 на ионы Ni. Подтверждением этого является увеличение параметров элементарной ячейки (*a*) Co_9S_8 с 9,90 до 9,95 Å. Аналогичные результаты наблюдаются для системы А-NiCo.

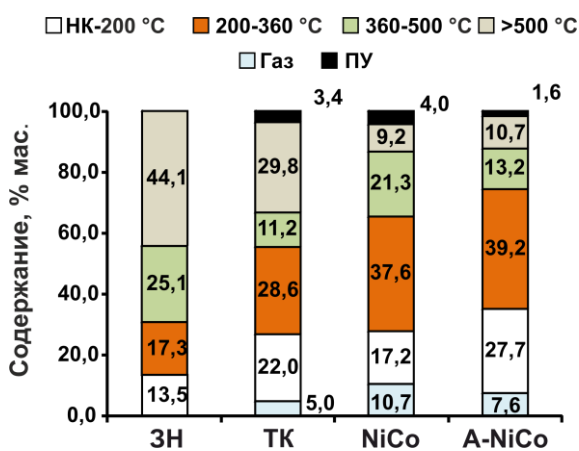


Рисунок 5 – Фракционный состав и выход продуктов крекинга ЗН в присутствии смеси предшественников NiCo и А-NiCo

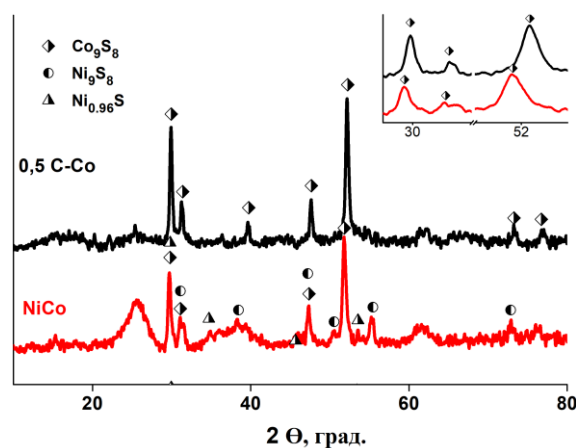


Рисунок 6 – Фазовый состав катализаторов, образующихся при крекинге ЗН в присутствии смеси предшественников NiCo

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

Таблица 5 – Состав бензиновых фракций

Параметр	ЗН	А-Ni	А-NiCo
Содержание, % мас.			
Выход	13,5	28,0	27,7
Сера	0,60	1,29	0,93
н-парафины	27,8	27,5	31,7
изо-парафины	36,9	34,5	36,0
ароматика	14,0	10,8	8,7
нафтены	19,8	17,2	19,6
олефины	1,5	10,0	4,0
ОЧ ¹	75,2	84,6	82,7

1 – октановое число по исследовательскому методу (ИМ)

Вследствие значительного увеличения выхода бензиновых фракций в экспериментах 0,15 А-Ni и 0,15 А-Ni+0,2 А-Co (А-NiCo) до 28,0 % мас. и 27,7 % мас. соответственно был изучен их состав (таблица 5). По данным хроматографии видно, что рост содержания бензиновых фракций при каталитическом крекинге ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo 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 dealкилирования САВ и ПАУ при их деструкции. Кроме этого, на образование изо-парафинов может оказывать влияние ацетон, превращение которого в углеводородной среде проходит через образование карбкатиона $C_3H_7^+$. Отличие состава 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 в системе Со-содержащего катализатора, способствующего процессу переноса водорода. Присутствие кобальта также способствует снижению содержания серы в составе бензиновых фракций.

Таблица 6 – Групповой углеводородный состав масел ЗН, % мас.

Ком.	Образец			
	ЗН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo
Н ¹	24,6	28,1	29,9	27,3
Ароматические компоненты				
Моно-	8,3	15,8	13,5	22,0
Би-	7,5	7,5	7,6	8,3
Три-	6,7	5,6	5,5	4,5
Поли-	21,0	19,0	20,2	11,4

1 – насыщенные УВ

Методом тонкослойной хроматографии установлен компонентный состав масел (таблица 6). Установлено, что содержание масел увеличивается за счет насыщенных и моноароматических УВ. Отмечается, что при использовании А-NiCo снижается содержание полиароматических УВ на 45 % отн.

3.1.5 Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга зюзеевской нефти

В таблице 7 приведены изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов ЗН при крекинге в присутствии 0,15 А-Ni и А-NiCo. В процессе каталитического крекинга ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo молекулярная масса (ММ) смол уменьшается с 893 до 519 и 628 а. е. м. соответственно. При этом количество структурных блоков в усредненной молекуле смол при использовании 0,15 А-Ni равно двум, в отличие от А-NiCo. Сопоставляя изменение показателя C_n и выхода углеводородов при крекинге ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo можно предположить, что при использовании 0,15 А-Ni реакции dealкилирования смол протекают в большей степени, что обуславливает рост насыщенных компонентов масел.

Асфальтены в процессе крекинга ЗН с 0,15 А-Ni и А-NiCo становятся одно- и двухблочными с ММ практически в два раза меньшей, чем исходные (таблица 7). При одновременном присутствии никеля и кобальта (А-NiCo) молекула асфальтенов за счет процессов dealкилирования, ароматизации и переноса водорода становится сконденсированной с большим количеством ароматических колец, по сравнению с 0,15 А-Ni. Это может быть следствием участия ПАУ в формировании новообразованных асфальтенов (таблица 6).

Таблица 7 – Структурно-групповые характеристики усредненных молекул смол ЗН

Показатель	Смолы				Асфальтены				
	ЗН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo	ЗН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo	
ММ	893	533	519	628	1920	782	1033	1074	
m_a	1,5	1,2	1,8	1,3	3,8	1,4	1,5	1,4	
n	4,3	3	2,8	3,4	3,6	2,5	2,8	2,8	
f_a	33,8	49,6	50,3	44,1	48,5	66,1	65,0	64,4	
На средний структурный блок	С	39,6	28,9	18,3	31,3	33,7	37,9	47,9	52,5
	C_{Π}	13,9	4,7	4,3	9,7	8,8	3,8	7,9	7,0
	K_o	5,7	5,6	3,0	5,6	6,5	9,6	12,3	13,7
	K_a	2,7	3,2	1,4	3,0	4,1	7,0	9,3	10,4
	K_n	3	2,4	1,6	2,6	2,4	2,6	3,0	3,3
	N	0,4	0,6	0,3	0,5	0,6	0,9	1,1	1,3
	O	2,9	1,7	1,4	1,4	1,6	2,4	1,5	2,6
	S	0,4	0,9	0,5	0,9	0,9	0,9	1,7	1,9

C_{Π} – 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

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 бензиновых и дизельных фракций. Прекурсор никельсодержащего катализатора, растворенный в ацетоне, вероятно, способствует образованию вторичных смол из моно- и биароматических УВ, тогда как присутствие кобальтового прекурсора в смеси А-NiCo способствует образованию вторичных смол преимущественно из полиароматических УВ. Данная зависимость наблюдается и для вторичных асфальтенов, образующихся из смол. Например, в присутствии смеси А-NiCo соотношение K_a/K_n выше, чем для А-Ni.

3.2 Влияние соединений никеля и кобальта на состав продукта крекинга тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

3.2.1 Крекинг ашальчинской нефти в присутствии нитратов никеля (II) и кобальта (II)

АН отличается от ЗН по содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов, что приводит к изменению характера реакций, протекающих при крекинге. На основании результатов анализа вещественного состава при термическом крекинге можно предположить, что содержание асфальтенов увеличивается по сравнению с исходной нефтью за счет преобладания реакций конденсаций (таблица 8). Также это может быть следствием высокого содержания смол, которые за счет образования мицелл с асфальтенами препятствуют их превращению.

Оптимальным количеством предшественника С-Ni является 0,15 % мас., при

котором наблюдается образование дополнительных 15,3 % мас. масел при деструкции 23,6 % мас. (76,6 % отн.) смол и 4,0 % мас. (67,8 % отн.) асфальтенов (таблица 8). В сравнении с ЗН, где содержание асфальтенов снижалось с 10,4 % мас. до 1,3 % мас. (87,5 % отн.), АН, ввиду высокого отношения смол к асфальтенам, характеризуется большей устойчивостью нефтяной системы. Также на это может влиять отличие в структурно-групповых характеристиках молекул асфальтенов ЗН и АН. В случае использования С-Со, оптимальное количество которого, так же как и для ЗН, составляет 0,5 %, наблюдается увеличение выхода углеводородов до 75,1 % мас. при деструкции 18,8 % мас. (61,0 % отн.) смол и 1,6 % мас. (27,1 % отн.) асфальтенов. На основании полученных данных можно предположить, что при крекинге АН преобладают реакции конденсации в направлении «смолы→асфальтены→ПУ», в отличие от ЗН.

По результатам анализа фракционного состава видно, что при ТК выход светлых фракций увеличивается на 5,3 % мас., по сравнению с их содержанием в исходной нефти (рисунок 7). Отмечается увеличение содержания фракций, выкипающих выше 500 °С, с 25,9 % мас. до 30,1 % мас., что свидетельствует о преобладании реакций конденсации при крекинге. Использование 0,15 % С-Ni при крекинге АН приводит к образованию дополнительных 22,5 % мас. светлых фракций, по сравнению с исходной АН. Крекинг в присутствии 0,5 % С-Со сопровождается также ростом фракций, выкипающих до 360 °С, количество которых составляет 55,5 % мас. Стоит отметить, что при крекинге АН с 0,15 С-Ni и 0,5 С-Со прирост светлых дистиллятов обусловлен увеличением бензиновой фракции (55,6 % отн. и 68,7 % отн., соответственно), в отличие от ЗН, где этот показатель не превышает 37,4 % отн. Это может быть обусловлено протеканием реакций деалкилирования ароматических УВ и САВ с образованием компонентов бензиновых фракций.

Таблица 8 – Вещественный анализ продуктов крекинга АН в присутствии С-Ni и С-Со

Компонент, % мас.	АН	ТК	0,15 % С-Ni	0,5 % С-Со
М	63,3	70,4	78,6	75,1
С	30,8	20,7	7,2	12,0
А	5,9	7,4	1,9	4,3

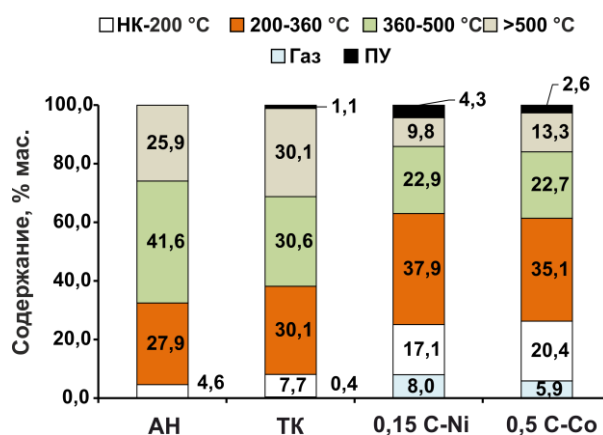


Рисунок 7 – Фракционный состав и выход продуктов крекинга АН в присутствии С-Ni и С-Со

На основании результатов анализа жидких продуктов крекинга ЗН, описанных в разделе 3.1.2, в качестве растворителя предшественников катализаторов был выбран ацетон (А-Ni и А-Co). Установлено, что оптимальным количеством А-Ni является 0,15 % мас., как и в случае крекинга ЗН (таблица 9). В присутствии 0,15 А-Ni выход масел увеличивается на 14,4 % за счет деструкции 21,8 % и 1,0 % мас. смол и асфальтенов, соответственно. Использование А-Co, для которого оптимальным количеством является 0,1 % мас., приводит к снижению содержания смол на 20,8 % и асфальтенов на 1,5 %, сопровождающимся образованием дополнительных 11,8 % мас. масел по сравнению с исходной АН (таблица 9). По характеру изменения вещественного состава при крекинге АН в присутствии А-Ni и А-Co видно, что ацетон, как и в случае с ЗН, снижает конверсию САВ. При этом образуется большое количество коксоподобных продуктов (4,6 % мас.) вследствие склонности высокомолекулярных соединений АН к конденсации. Это также видно по суммарному содержанию асфальтенов и ПУ в продуктах крекинга с А-Ni (6,2 %) и А-Co (7,2 %), количество которых превышает массовую долю асфальтенов в АН.

Таблица 9 – Вещественный состав продуктов крекинга АН в присутствии А-Ni и А-Co

Содержание, % мас.	АН	ТК	А-Ni	А-Co
М	63,3	70,4	77,7	75,1
С	30,8	20,7	9,0	10,0
А	5,9	7,4	4,9	4,4

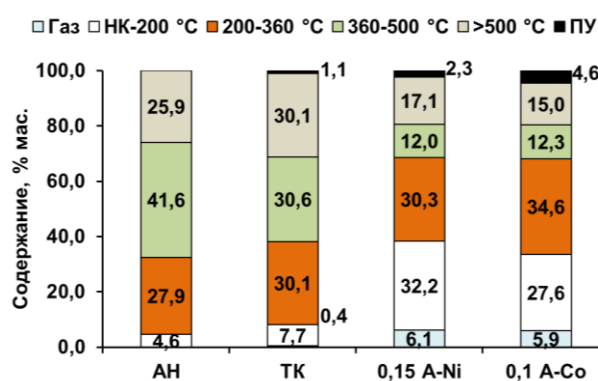


Рисунок 8 – Фракционный состав и выход продуктов крекинга АН в присутствии А-Ni и А-Co

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга АН в присутствии 0,15 А-Ni и 0,1 А-Co показал увеличение выхода светлых дистиллятов с 32,5 % мас. до 62,5 % мас. и 62,2 % мас., соответственно (рисунок 8). Для никельсодержащего предшественника катализатора сохраняется наблюдаемая при крекинге ЗН тенденция снижения конверсии компонентов вакуумного остатка. При этом значительное увеличение выхода светлых фракций в экспериментах с А-Ni по сравнению с С-Ni достигается за счет образования большего количества бензиновой фракции.

Методом РФА установлено, что в процессе каталитического крекинга АН предшественники С-Ni и С-Co, взаимодействуя с сернистыми компонентами тяжёлой нефти, образуют сульфиды Ni_{10,96}S, Ni₉S₈ и Co₉S₈, соответственно. Предварительное растворение предшественников катализаторов в ацетоне не приводит к изменению

фазового состава сульфидов металлов, образующихся в углеводородной среде. РФА катализаторов, полученных при крекинге АН и ЗН, свидетельствует о том, что состав фаз сульфидов металлов не зависит от состава и свойств нефти и предварительного растворения предшественника в ацетоне.

3.2.2 Крекинг ашальчинской нефти в присутствии бикомпонентных предшественников катализаторов

На основании результатов исследований, описанных в разделе 3.2.1, были приготовлены смеси предшественников катализаторов 0,15 С-Ni+0,5 С-Co (NiCo) и 0,15А-Ni+0,1 А-Co (А-NiCo) для проведения крекинга ашальчинской нефти. Крекинг АН с использованием NiCo и А-NiCo приводит к росту выхода масел с 63,3 % мас. до 75,6 % мас. и 74,6 % мас., соответственно (таблица 10). 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 (рисунок 9). Это может быть следствием использования меньшего количества прекурсора при облагораживании АН.

Таблица 10 – Вещественный состав продуктов крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo

Содержание, % мас.	АН	ТК	NiCo	А-NiCo
М	63,3	70,4	75,6	74,6
С	30,8	20,7	10,7	12,9
А	5,9	7,4	3,5	3,2

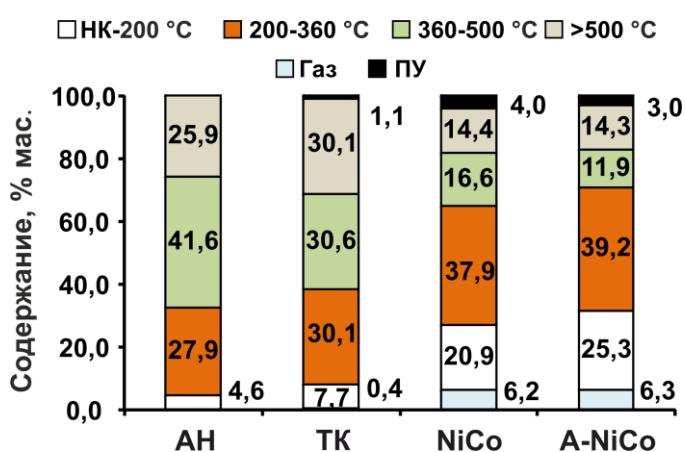


Рисунок 9 – Фракционный состав и выход продуктов крекинга АН в присутствии NiCo и А-NiCo

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 % мас. и 32,0 % мас., соответственно (рисунок 9). Крекинг АН с А-NiCo сопровождается глубокой конверсией компонентов тяжёлого газойля с образованием дополнительных

количеств фракций, выкипающих до 360 °С, что обусловлено присутствием ацетона.

Методом РФА определен состав активной формы катализаторов, образующихся при крекинге АН. Аналогично результатам, приведенным в разделе 3.1.3, установлено образование фаз Ni₉S₈ и Co₉S₈. Смещение рефлексов фазы Co₉S₈ в область малых углов

2 Θ свидетельствует об образовании смешанного сульфида никеля и кобальта состава $Co_{0,9-x}Ni_xS_8$.

3.2.3 Изменение углеводородного состава масел и бензиновых фракций после каталитического крекинга ашальчинской нефти

Таблица 11 – Состав бензиновых фракций

Параметр	АН	A-Ni	A-NiCo
Содержание, % мас.			
Выход	4,6	32,2	25,3
S	1,52	1,20	1,75
н-парафины	8,7	25,7	23,9
изо-парафины	26,1	31,3	32,7
ароматика	21,7	11,9	12,3
нафтены	43,5	23,3	22,2
олефины	0,0	7,8	8,9
ОЧ (ИМ)	73,3	83,1	83,9

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 % мас. и 25,3 % мас., соответственно. В таблице 11 приведены результаты анализа состава полученных бензинов. Увеличение выхода

бензиновых фракций обусловлено образованием насыщенных УВ за счет реакций dealкилирования высокомолекулярных компонентов нефти. В отличие от ЗН для АН наблюдается больший прирост бензиновых фракций по сравнению с исходной нефтью, что, вероятно, связано с присутствием в составе АН значительного количества, алкил-замещённых УВ и смол, активно подвергающихся деструкции.

Таблица 12 – Групповой углеводородный состав масел АН

Ком.	Образец			
	АН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo
Н	20,8	24,8	28,7	33,3
Ароматические компоненты				
Моно	15,9	13,1	13,1	8,7
Би-	6,9	10,9	7,2	8,7
Три-	11,5	11,5	8,9	7,5
Поли-	8,2	10,1	19,8	16,7

Углеводородный состав масел АН после каталитического крекинга представлен в таблице 12. Из результатов сравнительного анализа видно, что при каталитическом крекинге АН превращениям подвергаются моно- и триароматические УВ, приводящим к увеличению образования

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

3.2.4 Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга ашальчинской нефти

При термическом крекинге АН значения ММ смол и асфальтенов увеличиваются по сравнению с исходной нефтью, несмотря на снижение количества структурных блоков в усредненных молекулах (таблица 13). При каталитическом крекинге АН молекулярная масса САВ в присутствии 0,15 А-Ni и А-NiCo снижается. Усредненные мо-

лекулы смол остаются двухблочными при ММ 471 а. е. м. Снижение значений показателей C_n и n свидетельствует о протекании реакций деалкилирования, приводящих к росту содержания насыщенных компонентов УВ (таблица 12). Вследствие наличия небольшого количества колец в среднем структурном блоке равном 3, в частности ароматических, можно предположить, что в образовании вторичных смол участвуют моноароматические и насыщенные УВ. Использование А-NiCo при крекинге АН способствует образованию одноблочных высокоароматизированных смол с ММ = 404 а. е. м. Для асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга АН в присутствии 0,15 А-Ni и А-NiCo, сохраняются тенденции изменения структурно-групповых характеристик, наблюдаемые для смол.

Таблица 13 – Структурно-групповые характеристики усредненных молекул смол АН

Показатель	Смолы				Асфальтены				
	АН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo	АН	ТК	0,15 А-Ni	А-NiCo	
ММ	640	715	471	404	1285	1467	798	619	
m_a	1,7	1,2	1,8	1,0	3,2	2,3	1,5	1,0	
n	4,6	4,7	2,4	2,56	3,65	3,34	2,55	2,52	
f_a	39,7	38	48,7	57,2	51,3	58,0	67,8	73,7	
На средний структурный блок	C	24,8	39,3	17,7	29,7	26,3	43,1	36,3	42,4
	C_n	8,5	13,9	3,4	5,3	5,8	7,3	4,8	2,3
	K_o	4,5	6	3,1	7,3	5,4	9,4	9,1	12,7
	K_a	2,8	3,4	1,2	4,8	3,6	6,7	6,8	10,5
	K_n	1,6	2,6	1,9	2,5	1,8	2,7	2,3	2,2
	N	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	0,7	0,7	0,9
	O	1,3	1,5	0,5	1,2	0,9	1,6	1,5	1,7
	S	0,7	1,0	0,4	0,7	1,2	1,4	1,2	1,3

3.2.5 Исследование влияния синтезированных сульфидов никеля и кобальта на состав продуктов крекинга ашальчинской нефти

Для исследования каталитической активности сульфидов никеля и кобальта, образующихся *in situ*, гидротермальным способом были получены Ni_3S_2 и Co_9S_8 . Определение каталитической активности синтезированных сульфидов Ni_3S_2 (NiS3) и Co_9S_8 (CoS1) проведено в процессе крекинга АН. Количество загружаемого катализатора рассчитано на основании экспериментов с оптимальными количествами С-Ni и С-Co. При крекинге АН в присутствии NiS3 установлено увеличение выхода масел до 79,0 % мас. (таблица 14). По сравнению с 0,15 % С-Ni при использовании NiS3 наблюдается 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 % мас. до 73,3 % мас., однако селективность процесса возрастает с 55,4 % отн. до 58,4 % отн. Исходя из данных анализа вещественного состава, можно предположить, что процесс сульфидирования NiO, об-

разующегося при разложении C-Ni в углеводородной среде, благоприятно влияет на снижение содержания асфальтенов в тяжелой нефти.

Крекинг АН в присутствии CoS1 интенсифицирует протекание процессов, приводящих к образованию побочных продуктов (таблица 14). Вероятно, при деструкции САВ реакции деалкилирования протекают намного быстрее, чем в присутствии 0,5 % мас. C-Co. В результате образуется множество фрагментов с нескомпенсированными парамагнитными центрами, ответственных за конденсацию смол и асфальтенов с образованием кокса, содержание которого составляет 5,9 % мас. Выход масел остается на уровне их содержания в исходной нефти, что связано с интенсивным крекингом новообразованных из смол и асфальтенов компонентов масел, приводящим к повышенному газообразованию (13,6 % мас.).

Таблица 14 – Вещественный состав жидких продуктов крекинга АН, полученных в присутствии синтезированных Ni- и Co-содержащих катализаторов

Образец	Содержание, % мас.								
	Г	М	С	А	К	НК-200 °С	200-360 °С	360-500 °С	>500 °С
АН	0,0	63,3	30,8	5,9	0,0	4,6	27,9	41,6	25,9
ТК	0,4	70,4	20,7	7,4	1,1	7,7	30,1	30,6	30,1
NiS3	7,1	79,0	6,5	3,3	4,1	30,5	34,0	13,2	11,1
CoS1	13,6	63,3	13,6	3,6	5,9	19,9	29,8	13,8	17,0

При крекинге АН с NiS3 количество светлых фракций увеличивается до 64,5 % мас., что является наилучшим результатом для монокомпонентных катализаторов (таблица 14). По сравнению с 0,15 % C-Ni использование NiS3 способствует глубокой деструкции компонентов фракций, выкипающих при температуре выше 360 °С. Высокий выход бензиновой фракции (30,5 % мас.) при использовании образца NiS3 по сравнению с 0,15 % мас. C-Ni обусловлен высокой селективностью Ni₃S₂ в отношении активации лабильных связей C-C в УВ. Использование CoS1 при крекинге АН приводит к увеличению на 17,2 % мас. выхода топливных фракций по сравнению с их содержанием в исходной нефти. В присутствии CoS1 активно протекает деструкция компонентов фракций, выкипающих при температуре выше 360 °С, содержание которых сопоставимо с результатами, полученными при использовании образца NiS3. Однако при крекинге в присутствии CoS1 также наблюдается протекание реакций конденсации, исходя из количества фракций, выкипающих при температуре выше 500 °С, и кокса.

На основании результатов анализа фракционного и вещественного состава установлено, что крекинг АН в присутствии NiS3 и CoS1 приводит к снижению содержания САВ и увеличению выхода светлых фракций. Добавка сульфида никеля (Ni₃S₂) приводит к деструкции смол и асфальтенов, что сопровождается образованием дополнительного количества топливных фракций (32 % мас.). Применение Co₉S₈ в качестве катали-

затора приводит к росту выхода газообразных продуктов и кокса. В процессе каталитического крекинга сульфиды никеля и кобальта взаимодействуют с серосодержащими компонентами нефти с образованием NiS и CoS (рисунок 10).

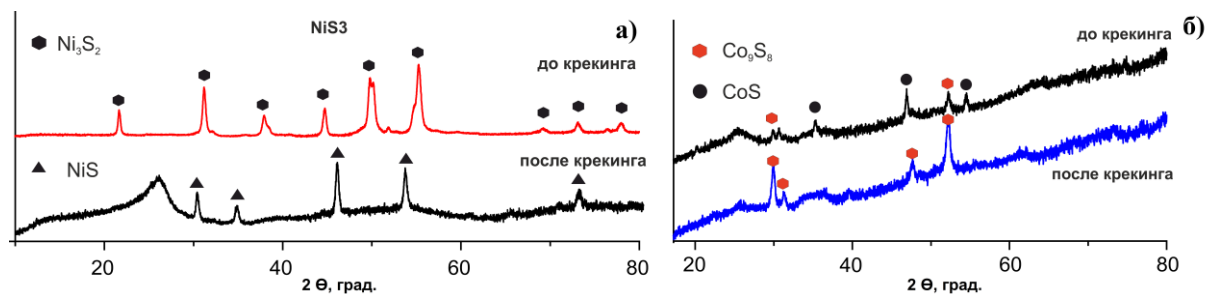


Рисунок 10 – Фазовый состав синтезированных сульфидов никеля (а) и кобальта (б) до и после крекинга

3.2.6 Регенерация предшественника катализатора

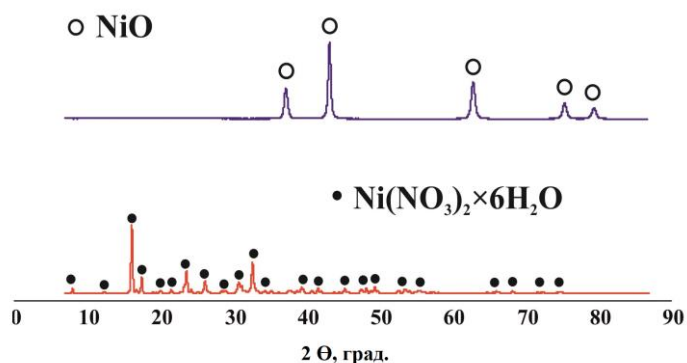


Рисунок 11 – Фазовый состав прокаленного коксосодержащего катализатора и регенерированного в присутствии азотной кислоты

Условия регенерации предшественника катализатора будут во многом определяться его конечным химическим составом. Согласно данным РФА (рисунок 2а), образующиеся на его поверхности сульфиды никеля и углеродистые отложения легко окисляются кислородом воздуха до соответствующих оксидов при температуре отжига, которая определена термогравиметрическим анализом. Оксид никеля (II) переводили в нитрат никеля (II), растворяя в азотной кислоте ($C = 0,1$ моль/л) при постоянном перемешивании в течение 1 часа. После реакции непрореагировавшее вещество отделили от раствора методом декантации. Раствор выпаривали при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до появления кристаллов нитрата никеля (II) (рисунок 11).

В **Заключении** приводится анализ полученных результатов исследований и сформулированы следующие **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 % мас. 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 обусловлено 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 % мас. до 79 % мас., из которых 64,5 % мас. являются дистиллятными фракциями. Использование Co_9S_8 приводит к образованию 5,9 % мас. 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 (Ni_xS_y , Co_9S_8 и $Co_{9-x}Ni_xS_8$) образуются преимущественно одноблочные высокосконденсированные 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.

Основное содержание диссертации опубликовано:

в статьях:

- 1 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. – V. 127. – P. 151–156.
- 2 Urazov, K. K. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst / K. K. Urazov, N. N. Sviridenko, Y. A. Iovik, E. N. Kolobova, M. V. Grabchenko, I. A. Kurzina, I. I. Mukhamatdinov // Catalysts. – 2022. – V. 12. – №. 10. – P. 1154.
- 3 Уразов, Х. Х. Структурные преобразования асфальтенов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения при термокаталитическом крекинге / Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – С. 46-50.
- 4 Sviridenko, N. N. Catalytic upgrading of heavy oil from the Ashalchinskoye oilfield / N. N. Sviridenko, Kh. Kh. Urazov // Petroleum Science and Technology. – 2023. – V. 41. – No. 20. – P. 1918–1933.
- 5 Уразов, Х. Х. Влияние образующихся in-situ никель- и кобальтсодержащих катализаторов на механизм превращения асфальтенов тяжелой нефти / Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко // Химия твердого топлива. – 2023. – № 2-3. – С. 86-91.
- 6 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.
- 7 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. – V. 17. – №. 9. – P. 2016.

в материалах конференций:

- 1 Уразов, Х. Х. Дисперсные Co и Ni in situ катализаторы для облагораживания тяжелой нефти / Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко, Н. С. Сергеев // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тезисы докладов VII Всероссийской молодежной школы-конференции, Омск, 16–18 мая 2023 года. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 234–235.
- 2 Уразов, Х. Х. Влияние in situ катализаторов на облагораживание тяжелых нефтей / Н. Н. Свириденко, Н. С. Сергеев // «Каталитическое облагораживание тяжелой нефти III» сборник тезисов научной школы молодых ученых «Каталитическое облагораживание тяжелой нефти III» (с международным участием) при поддержке РНФ. 16–17 октября 2023 г., Казанский федеральный университет, г. Казань.

в патентах:

- 1 Патент № 2773141 С1 РФ. Способ переработки тяжелой нефти в присутствии in situ катализатора. 30.05.2022.
- 2 Патент № 2819895 С1 РФ. Способ переработки тяжелой нефти в присутствии биметаллических in situ катализаторов. 28.05.2024.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю к.х.н. Свириденко Н.Н. за ценные советы и помощь при выполнении всей научной работы; д.х.н. Сагаченко Т.А., к.х.н. Певневой Г.С., к.х.н. Петренко Т.В., к.х.н. Горбуновой М.В., Кузнецовой И.Н., Ивановой Е.В., Перевезенцеву С.А. и Рябовой Н.В. за содействие в выполнении отдельных этапов исследований.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7747 от «17» марта 2025 г. Тираж 100 экз.
г. Томск, Московский тр. 8, тел. (3822) 53-15-28
publish.tsu.ru