

На правах рукописи



ЗУРНИНА
Анна Александровна

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАТА И ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА 2024

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель	МАКСИМОВ Николай Михайлович доктор химических наук, доцент Самарский государственный технический университет, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»
Официальные оппоненты	СМОЛИКОВ Михаил Дмитриевич доктор химических наук, Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) ТУПИКОВА Елена Николаевна кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
Ведущая организация	ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится «17» сентября 2024 г. в 14 часов 00 мин на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03; тел./факс. (846) 3322122, e-mail orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 <https://d24237703.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «_____» июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 24.2.377.03
кандидат химических наук, доцент



Е.А. Ивлева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Странами-экспортерами (ОПЕК) будет достигнут объем добычи нефти 111,1 млн баррелей в сутки к 2040 г., с приростом на 23,1% по сравнению с текущими данными. Поскольку ископаемое топливо будет оставаться основным источником энергии на ближайшие десятилетия, то значительные усилия будут направлены на эффективное извлечение тяжелых и сверхтяжелых (т.е. природных битумов или нефтеносных песков) нефтей из подземных месторождений.

Суммарные запасы тяжелых нефтей Татарстана составляют по разным оценкам, от 7 до 10 млрд. тонн, при этом Ашальчинское месторождение уже переведено в режим опытно-промышленной эксплуатации. А, например, запасы нефтеносных песков в Канаде являются третьими по величине запасами сырой нефти в мире, из них 170 млрд. баррелей в провинции Альберта. Подсчитано, что добыча тяжелой нефти и битума нефтеносных песков увеличится до 4 млн барр. в сутки к 2024 г. по сравнению с примерно 2 млн барр. в 2014 г.

Спрос на высокомаржинальные нефтепродукты, такие как бензины, средние дистилляты (реактивное и дизельное топлива), глубокоочищенные смазочные масла увеличивается, в то время как спрос на продукты с низкой стоимостью, такие как мазут и нефтяные остатки - снижается. Очевидно, что в этих условиях выходят на первый план процессы деструктивной переработки тяжелого нефтяного сырья. Большинство этих процессов (за исключением гидрокрекинга) реализованы на принципе перераспределения уже существующего в сырье водорода. Самыми дешевыми с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат оказываются термические процессы.

В РФ термические процессы переработки тяжелого нефтяного сырья и остатков представлены процессами термического крекинга и висбрекинга (18 заводов), замедленного коксования (7 заводов). Анализ данных позволяет заключить, что наиболее распространенными среди термических деструктивных остаются технологические процессы висбрекинга, в большинстве своем реализуемые на реконструированных установках термического крекинга. Таким образом, целесообразным является анализ вариантов процесса термической деструкции тяжелого нефтяного сырья, в том числе в присутствии катализаторов. Анализ литературных данных и обнаруженные недостатки существующих технологий позволяют говорить об актуальности исследования в данном направлении, в частности использовании в этих процессах катализаторов, перераспределяющих водород в получаемых продуктах. Работ, в которых в роли нефтерастворимых предшественников дисперсных катализаторов выступали бы ацетилацетонаты металлов, крайне мало, а влияние их природы и концентрации на результаты процесса крекинга не изучено вовсе, следовательно, выбранная тема актуальна.

Степень разработанности темы исследования

Вопросами переработки тяжелых нефтяных фракций и нефтяных остатков в присутствии диспергированных катализаторов в нашей стране занимались:

- в ИНХС им. А.В. Топчиева проводились работы по созданию и применению в процессе переработки эмульсий, содержащих предшественники сульфидных катализаторов (Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Лядов А.С., Петрухина Н.Н., Кадиева М.Х., Кадиев К.М.),

- в Казанском (Приволжском) федеральном университете проводились работы по созданию катализаторов на основе карбоксилатов переходных металлов (Каюкова Г.П., Ерохин А.А., Нурғалиев Д.К.),

- в Институте химии нефти СО РАН проводились работы по созданию механоактивированных предшественников катализаторов акватермолиза тяжелых остатков

- Rivas O.R. (исследования сульфидов переходных металлов в качестве катализаторов деструкции тяжелого нефтяного сырья);

- Scott C.E., Zhong L.G., Fan Z., Wen S., (исследования вариантов переработки тяжелых нефтей в присутствии доноров водорода);

- Spreight J.G., Ancheyta J., (вопросы химической технологии переработки тяжелых и битуминозных нефтей);

- Trejo F. (термические превращения смол и асфальтенов);

- Yang B., Smith D.F. (термолиз кислых компонентов тяжелых нефтяных остатков);

- Zhao F., Chen Y., Wang Y., Wu C., Wang J., (исследования в качестве предшественников катализаторов органических комплексных соединений металлов).

Цель работы

Целью работы является изучение закономерностей превращений деасфальтизата и гудрона в присутствии высокодисперсных суспендированных катализаторов, приготовленных с использованием ацетилацетонатов переходных металлов.

Задачи работы

- исследовать влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций процесса каталитического термокрекинга.

- исследовать влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на физико-химические характеристики продуктов процесса каталитического термокрекинга.

Научная новизна

- проведены систематические исследования процесса каталитического термокрекинга на основе катализаторов, формируемых *in situ* из широкого набора ацетилацетонатов (Fe, Ni, Co, Mo, Al, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr);

- определены физико-химические характеристики полученных продуктов процесса;

- исследовано влияние природы металла и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций и физико-химические характеристики продуктов каталитического термокрекинга;

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что впервые систематически исследован процесс каталитического термокрекинга на основе катализаторов, формируемых *in-situ* из широкого набора ацетилацетонатов (железо, никель, кобальт, молибден, алюминий, хром, марганец, медь, цинк, цирконий). Показано влияние природы металла (железо, никель, кобальт, молибден, алюминий, хром, марганец, медь, цинк, цирконий) и концентрации предшественника катализатора на скорость протекания реакций и физико-химические характеристики продуктов каталитического термокрекинга.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные данные могут быть использованы при разработке технологий процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, при проектировании установок висбрекинга. Обнаруженные закономерности превращений сырья, проявляемые в присутствии высокодисперсных катализаторов, приготовленных с использованием ацетилацетонатов переходных металлов, могут стать основой для дальнейших исследований и перспективных разработок с целью

снижения температур процесса висбрекинга и улучшения качества получаемых продуктов.

Полученные данные могут быть использованы при разработке технологий процессов переработки тяжелого нефтяного сырья.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности реакций крекинга тяжелого нефтяного сырья (деасфальтизат, гудрон) в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов различных металлов;

2. Зависимости физико-химических характеристик продуктов процесса каталитического термокрекинга деасфальтизата и гудрона от условий процесса и используемого катализатора.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных мероприятиях: Всероссийский научный симпозиум-школа с международным участием «Современные вызовы, стоящие перед химией, нефтехимией и нефтепереработкой» (Самара, 2019), XXV Региональная научно-техническая конференция молодых специалистов АО «НК НПЗ» (Самара, 2021), XXIV Международная научно-техническая конференция «Технология-2021» (Северодонецк, 2021), III Всероссийская конференция «Устойчивое развитие, эко-инновации и «зеленые» экономика и технологии» (Самара, 2021), Всероссийский семинар «Инновации и «зеленые» технологии в газохимии и нефтедобыче» (Самара, 2022, 2023), Всероссийская научная конференция с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2023).

Личный вклад соискателя.

Диссертант лично выполнял эксперименты на установке периодического действия и в автоклаве; определял физико-химические свойства полученных продуктов, обрабатывал полученные результаты; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем проводился анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

Публикации

По теме диссертации имеются 5 статей (по списку ВАК), 15 тезисов докладов. Общий объем публикаций составляет 5,92 п.л., из них авторский объем публикаций составляет 1,26 а.п.л.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 141 странице, включает 19 таблиц и 60 рисунков. Список литературы содержит 225 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении рассмотрены современные технологии переработки тяжелых и битуминозных нефтей. Показана роль каталитического термокрекинга в комплексной переработке тяжелых нефтяных фракций и необходимость дальнейших исследований в области химии и катализаторов этого процесса на современном этапе развития отечественной нефтепереработки и нефтехимии

В первой главе представлены литературные данные о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся в качестве компонентов сырья процесса каталитического крекинга. Рассмотрены катализаторы и добавки, используемые в процессах термического крекинга, способы создания и введения катализаторов и добавок в сырье термических процессов, литературный обзор заканчивается разделом «Постановка задачи».

Во второй главе приведены сведения об объектах и методах исследования.

Объектами исследований являлись фракции нефтяного сырья (деасфальтизат, гудрон) и продукты их термокаталитических превращений на катализаторах, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров – ацетилацетонатов различных переходных металлов.

Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья осуществляли на лабораторной установке полунепрерывного действия, состоящей из обогреваемого реактора, термостатируемого при 50 °С холодильника для отвода образующихся продуктов и приемника для катализата. С целью исключения влияния имеющихся в тяжелой нефти металлов на результаты процесса в качестве исходного сырья был использован деасфальтизат гудрона. В реактор было загружено сырьё массой 100 г и необходимое количество катализатора (за исключением эксперимента сравнения без использования катализатора). Серия экспериментов проводилась при добавлении ацетилацетонатов железа (99+%), молибдена (97%), никеля (96%) и кобальта (99%) в количестве 50, 250 и 500 млн⁻¹ (в пересчете на металл), а также без использования катализатора.

Введение солей металлов в сырьё осуществлялось путем растворения необходимой навески катализатора в объеме промежуточного растворителя (толуола), смешения раствора ацетилацетоната металла с деасфальтизатом и последующем выдерживании сырьевой смеси при 130 °С (на 19,4 °С выше температуры кипения толуола) в течение 48 ч для удаления растворителя (время выдержки определено экспериментально до достижения смесью образца деасфальтизата с испаряющимся толуолом постоянной массы). Периодический процесс термокаталитического крекинга проводился при температуре 440 °С при атмосферном давлении в течение 2 часов. Выбранный температурный режим позволял формировать из ацетилацетонатов сульфиды соответствующих переходных металлов.

После завершения эксперимента установку охлаждали до 25 °С и отбирали газы реакции через газовый счетчик на анализ на газовый хроматограф Кристалл-5000.2 с детектором по теплопроводности и аргоном в качестве газа-носителя. Производили расчет массы образовавшегося в ходе эксперимента газа по объему и плотности, рассчитанной с учетом его химического состава.

Катализат выгружали из реактора и продували азотом при температуре 35 °С в течение 2 часов для удаления растворенных газов. По окончании эксперимента катализат подвергали разгонке по ГОСТ Р 57036-2016 и составляли материальный баланс эксперимента. Далее для полученных фракций определяли показатели качества.

Суммарный выход кокса и кубового остатка определялся по изменению массы незагруженного реактора и массы реактора после проведения процесса, масса кубового продукта определялась после растворения остатка в толуоле, фильтрования полученного раствора и последующего отгона растворителя. Выход кокса определялся по разности между массой кокса и кубового продукта и массой кубового продукта.

Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья осуществляли так же в условиях автоклава. В качестве сырья использовались деасфальтизат гудрона и гудрон. Серия экспериментов проводилась при добавлении ацетилацетонатов железа (99+%), молибдена (97%), никеля (96%), кобальта (99%), алюминия (97%), меди (98%), хрома (97%), марганца (97%), цинка (25% Zn), циркония (ч) в количестве 500 млн⁻¹ (в пересчете на металл), а также без использования катализатора.

В автоклав было загружено сырьё массой 270 г с растворенным в нем необходимым количеством катализатора (за исключением эксперимента сравнения

без использования катализатора). Серия экспериментов проводилась при температурах 440 °С для деасфальтизата и 440 °С и 460 °С для гудрона при автогенном давлении в течение 30 минут.

После завершения эксперимента автоклав охлаждали до 25 °С и отбирали газы реакции через газовый счетчик на анализ на газовый хроматограф Кристалл-5000.2 с детектором по теплопроводности и аргоном в качестве газа-носителя. Производили расчет массы образовавшегося в ходе эксперимента газа по объему и плотности, рассчитанной с учетом его химического состава.

Катализат выгружали из автоклава и продували азотом при температуре 35 °С в течение 2 часов для удаления растворенных газов. По окончании эксперимента катализат подвергали разгонке на приборе АРНП-ПХП по ГОСТ Р 57036-2016 и составляли материальный баланс эксперимента. Отработанный катализатор оставался во фракции >350 °С и в коксе. Далее для полученных фракций определяли показатели качества.

Для сырья определены следующие характеристики: плотность по ГОСТ 3900-85; кинематическая вязкость при 100 °С по ГОСТ 31391-2009; содержание серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX800HS; содержание азота методом Кьельдаля.

Углеводородные газы анализировались на программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитик на базе газового хроматографа “Кристалл-5000.2”.

Для фракции НК–180 °С определялись: фракционный состав на приборе АРНП-ПХП по ГОСТ Р 57036-2016; плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85; содержание моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов методом ВЭЖХ на хроматографе LC-20 Prominence, Shimadzu; продукты реакций идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 Ultra; йодное число по ГОСТ 2070-82; содержание серы методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, AnalytikJena; содержание азота методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, AnalytikJena.

Для фракции 180-350 °С определялись следующие характеристики: фракционный состав на приборе АРНП-ПХП по ГОСТ Р 57036-2016; плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85; кинематическая вязкость при 20 °С вискозиметрическим методом по ГОСТ 31391-2009; йодное число по ГОСТ 2070-82; цетановый индекс фракции 180–350 °С расчетным способом по ГОСТ 27768-88; содержание серы методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, AnalytikJena; содержание азота методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, AnalytikJena.

Для остатка перегонки >350 °С - КК определялись следующие показатели: плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85; содержание серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX800HS; содержание азота методом Кьельдаля; кинематическая вязкость при 100 °С вискозиметрическим методом по ГОСТ 31391-2009;

В третьей главе проводилось обсуждение результатов, полученных при изучении процесса термokatалитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в условиях непрерывного отбора продуктов на лабораторной установке периодического действия.

Материальные балансы процесса термokatалитического крекинга с использованием различных катализаторов представлены в табл. 1. Наибольший выход катализата наблюдался в присутствии катализатора, формируемого на основе ацетилацетоната Ni, наименьший – на основе ацетилацетоната Co. Следует отметить, что выход катализата в зависимости от концентрации металла изменялся

немонотонно. Для трех катализаторов (Ni, Fe, Mo) наибольший выход катализата наблюдался для концентраций металла в катализаторе 50 и 250 млн⁻¹, исключение составлял катализатор, формируемый из ацетилацетоната Co, для него при переходе от концентрации металла 50–500 млн⁻¹ наблюдался рост выхода катализата.

Максимальные выходы фракции НК–180 °С были в случае проведения процесса без добавки катализатора и с добавкой катализатора, формируемого из ацетилацетоната Fe, минимальный выход фракции НК–180 °С регистрировался в случае проведения процесса в присутствии катализатора, формируемого из ацетилацетоната Co. Количество кокса было минимальным в отсутствие катализатора и катализатора, формируемого из ацетилацетоната Ni, максимальным – в присутствии катализатора, формируемого из ацетилацетоната Mo.

Увеличение количества используемого катализатора приводило к увеличению выхода газа, количество газа, полученного в отсутствие катализатора, было выше, либо сравнимо с системой в присутствии катализатора. Увеличение количества металлов приводило к уменьшению выхода СН₄, С₂Н₄, и С₂Н₆ и росту выхода углеводородов С₃ и С₄ (табл. 2). Во всех исследованных случаях выход метана на катализаторах ниже, чем выход метана без катализатора. Аналогичная закономерность присуща и выходу этана, этилена. Напротив, выходы пропана и бутена оказались выше, чем в случае без катализатора.

Для всех случаев был рассчитан индекс крекинга (ИК) (рис. 1):

$ИК = (C_3 + C_4)/(C_1 + C_2)$, где С₁, С₂, С₃, С₄ – концентрации метана, этана + этилен, пропана + пропилен, бутанов + бутенов в газах реакции, %масс. Максимальные значения индекса крекинга соответствуют процессам термокаталитического крекинга в присутствии ацетилацетонатов Co и Mo. Максимальные значения индекса крекинга фиксировались для промежуточных концентраций катализатора (50 и 250 млн⁻¹).

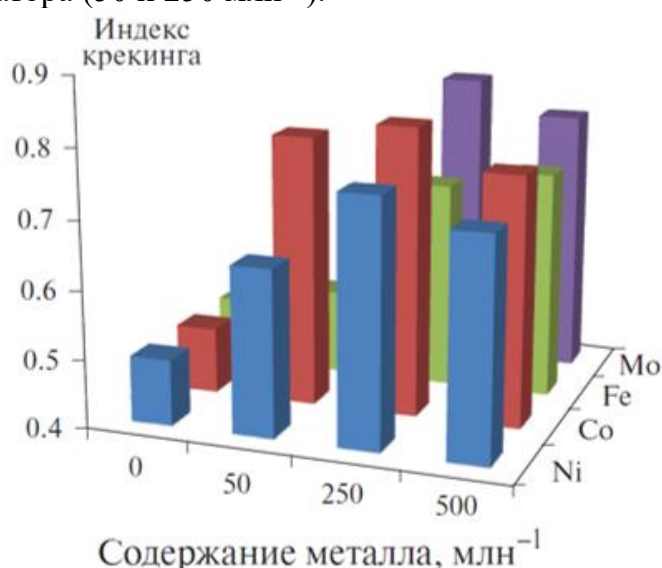


Рис. 1. Зависимость индекса крекинга от типа катализаторов и его концентрации

Индекс крекинга позволяет судить о соотношении доли реакций, протекающих по радикальному и ионному механизмам. Многочисленные исследования показали, что взаимодействие оксидного катализатора с серосодержащим сырьем при повышенной температуре приводит к образованию сульфидов, способных инициировать и участвовать в реакциях, протекающих по ионному механизму. В исследованиях показано влияние электроотрицательности элемента на активность катализатора в реакциях гидродесульфуризации. Очевидно, что аналогичные зависимости “активность-свойство” могут существовать

Таблица 1

Материальный баланс процесса термокрекинга (взято: деасфальтизат – 100 % масс.)

Получено, % масс.	Без катализатора	Массовая доля ацетилацетоната Fe, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Mo, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Ni, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Co, млн ⁻¹		
		50	250	500	50	250	500	50	250	500	50	250	500
Углеводородные газы (+потери)	9,1	8,7	8,4	9,1	8,6	8,5	9,0	8,1	9,1	8,6	8,1	8,2	8,5
Катализат, в т.ч.	76,7	79,5	79,0	79,6	79,3	78,6	76,7	81,8	79,5	79,9	74,7	74,9	78,2
НК - 180°С	14,0	13,8	13,5	13,4	12,5	13,0	12,0	13,7	12,9	13,1	13,1	12,2	12,2
180 - 280°С	20,2	20,0	20,0	21,7	19,5	19,0	19,2	18,4	20,0	18,3	19,8	20,2	19,6
280 - 350°С	23,7	27,6	28,4	26,5	25,6	25,6	24,4	23,7	27,2	24,4	27,4	24,2	26,9
> 350°С	18,8	18,1	17,1	18,0	21,7	21,0	21,1	26,0	19,4	24,1	14,4	18,3	19,5
Кубовый остаток	11,7	8,0	8,2	4,0	6,8	2,3	3,6	4,6	4,6	4,3	15,8	14,0	5,7
Кокс	2,5	3,8	4,4	7,3	5,3	10,6	10,7	5,5	6,8	7,2	1,4	2,9	7,6
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 2

Компонентный состав газов, полученных в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

	Без катализатора	Массовая доля ацетилацетоната Fe, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Mo, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Ni, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Co, млн ⁻¹		
		50	250	500	50	250	500	50	250	500	50	250	500
Метан	31,4	30,5	26,0	23,8	27,3	22,6	22,4	27,1	23,4	25,5	24,4	23,5	24,3
Этилен	6,2	6,1	5,4	5,6	6,1	5,4	5,2	5,7	5,3	5,4	5,1	5,1	5,3
Этан	25,3	22,5	20,2	21,7	22,3	20,1	20,6	20,7	19,5	20,7	19,5	19,1	19,7
H ₂ S	3,3	8,2	9,3	9,3	7,1	8,3	8,1	8,7	12,0	7,7	9,2	8,6	8,6
H ₂ O	1,5	1,2	0,9	1,3	2,2	1,8	2,7	2,4	1,5	1,4	0,9	1,5	1,8
Пропилен	9,2	9,2	9,4	10,9	10,3	10,9	11,4	8,4	9,4	9,7	9,3	9,4	9,5
Пропан	14,3	15,0	15,8	16,9	16,6	16,1	16,4	16,8	16,4	15,8	16,6	16,5	15,9
C ₄	7,7	6,8	11,0	9,5	7,2	13,1	10,1	9,2	10,7	11,7	12,8	13,2	12,2
C ₅	1,1	0,5	2,0	1,0	0,9	1,7	3,1	1,0	1,8	2,1	2,2	3,1	2,7
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

и в случае использования дисперсных сульфидных монометаллических катализаторов. С целью проверки этой гипотезы была построена зависимость “индекс крекинга–электроотрицательность”. Значения электроотрицательности принимались на основании литературных данных.

Данная гипотеза подтвердилась существованием линейной антибатной корреляции индекса крекинга и электроотрицательности элемента для образцов на основе Fe, Ni, Mo (рис. 2). Как следует из полученной зависимости, увеличение электроотрицательности приводит к уменьшению значения индекса крекинга, т.е. к росту доли реакций, протекающих по радикальному механизму.

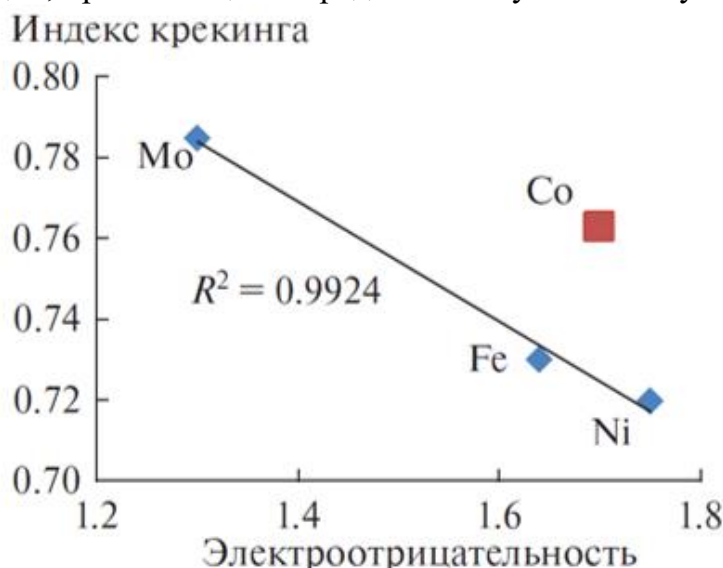


Рис. 2. Зависимость электроотрицательности элемента от индекса крекинга углеводородных газов, полученных в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

Данное явление может быть объяснено уменьшением электронной плотности на атомах серы в составе сульфидов более электроотрицательных металлов и затрудненным образованием анионных вакансий. Особенностью сульфида кобальта, так же, как и его оксида, является отличие в типе проводимости (p-тип) от других сульфидов, рассмотренных в данном исследовании (n-тип), что может обуславливать отклонение его свойств от найденной зависимости.

Анализ свойств сульфида кобальта в составе катализаторов гидроочистки так же показывает, что он проявляет большую активность в отношении реакций гидрирования олефинов – интермедиатов реакций крекинга. С точки зрения протекания реакций в системе это означает, что сульфид кобальта способен подавлять крекинг олефиновых интермедиатов за счет их гидрирования до парафиновых углеводородов. Косвенно об этом свидетельствует уменьшение выхода катализата при введении в систему катализатора на основе ацетилацетоната Co.

Физико-химические свойства полученных фракций приведены в табл. 3. Содержание серы во фракции НК–180 °С уменьшалось в случае использования катализатора. Наилучшие результаты в реакциях гидродесульфуризации продемонстрировали катализаторы, формируемые из Mo и Ni. Плотности фракций НК–180 °С, полученных в экспериментах с применением катализаторов, были сравнимы и выше, чем плотность фракции, полученной без катализатора.

Наибольшее количество моноциклических ароматических углеводородов и непредельных во фракции НК–180 °С было получено на катализаторе, формируемом из ацетилацетоната Fe, наименьшее – формируемом из Ni и Co. Рост содержания непредельных в этом случае составил 6,0 %масс., а снижение

Таблица 3

Физико-химические характеристики нефтяных дистиллятов, полученных в процессе термokatалитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта.

Фракция	Характеристика	Без катализатора	Массовая доля ацетилацетоната Fe, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Mo, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Ni, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Co, млн ⁻¹		
			50	250	500	50	250	500	50	250	500	50	250	500
НК 180°C	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,712	0,734	0,740	0,735	0,733	0,736	0,732	0,745	0,732	0,735	0,731	0,730	0,730
	Содержание серы, %масс.	0,71	0,62	0,60	0,28	0,45	0,58	0,43	0,34	0,25	0,56	0,50	0,46	0,43
	Содержание непредельных углеводородов, %масс.	17	23	23	22	21	20	18	18	21	18	18	16	18
	Содержание МАУ, %масс.	7,50	9,97	9,71	7,39	8,31	8,77	8,88	6,45	5,65	6,56	6,66	6,82	5,81
180 280°C	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,854	0,821	0,817	0,821	0,820	0,820	0,819	0,819	0,821	0,818	0,818	0,817	0,816
	Содержание серы, %масс.	0,90	0,84	0,78	0,73	0,85	0,79	0,70	0,95	0,95	0,89	0,94	0,95	0,94
	Содержание непредельных углеводородов, %масс.	19	21	19	20	22	24	20	19	17	19	18	17	19
280 - 350°C	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,872	0,874	0,874	0,874	0,874	0,871	0,870	0,872	0,875	0,869	0,873	0,871	0,872
	Содержание серы, %масс.	1,56	1,37	1,36	1,32	1,38	1,37	1,23	1,56	1,56	1,47	1,51	1,54	1,50
	Содержание непредельных углеводородов, %масс.	23	25	24	25	24	27	24	17	17	24	16	16	16
> 350°C	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,918	0,919	0,922	0,922	0,942	0,917	0,919	0,927	0,925	0,918	0,923	0,917	0,912
	Содержание серы, %масс.	1,49	1,41	1,37	1,42	1,36	1,37	1,40	1,62	1,55	1,41	1,50	1,60	1,51

содержания моноциклических ароматических углеводородов – ~1,5-2,0 %масс. соответственно. Содержание серы в отдельных фракциях 180–280 °С уменьшалось, в других возрастало при использовании катализаторов. Это может свидетельствовать о переходе в состав катализата части смол, содержащих серу, в процессе их термодеструкции из более высококипящих фракций.

Плотность фракции 180–280 °С в случае использования катализатора была существенно ниже плотности фракции, полученной без катализатора (0,817–0,821 против 0,854). Наибольшее содержание непредельных углеводородов во фракции 180–280 °С было в случае катализатора, формируемого из ацетилацетоната Ni, меньшее – формируемого из ацетилацетоната Fe.

Содержание серы во фракции 280–350 °С уменьшалось во всех случаях по сравнению с сырьем, наименьшие значения были достигнуты на Mo-содержащем катализаторе. Плотность фракции 280–350 °С изменялась мало вне зависимости от наличия или отсутствия катализатора. Содержание непредельных углеводородов во фракции 280–350 °С для случая катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов Fe и Mo возрастало, а для Ni и Co – снижалось.

Плотность остатка >350 °С, полученного в экспериментах с использованием катализаторов и без катализатора, была сравнима во всех случаях, за исключением добавки 50 млн⁻¹ Mo. Максимальное содержание серы наблюдалось при использовании Ni-содержащего катализатора в концентрации 50 млн⁻¹.

По результатам проведенных анализов можно заключить, что перспективными для дальнейших исследований являются катализаторы на основе Fe (500 млн⁻¹) и Ni (50 и 250 млн⁻¹).

Четвертая глава состоит из двух разделов и посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании процесса термического крекинга в условиях автоклава. В первом разделе рассмотрены превращения деасфальтизата в отсутствие катализаторов и в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов Fe, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Cu, Zn, Mo, Zr в концентрации 500 млн⁻¹ на металл.

Материальные балансы процессов термического крекинга деасфальтизата представлены в табл. 4. Наибольший выход светлых наблюдается в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов марганца и кобальта, наименьший – в присутствии ацетилацетонатов никеля и железа. Выход газа, в целом, сравним для всех экспериментов.

Наибольший выход бензиновой фракции НК-180 °С в присутствии ацетилацетонатов кобальта, марганца, циркония и в некаталитическом процессе, наименьший – в присутствии ацетилацетонатов железа, никеля и меди. Наибольший выход дизельной фракции 180-350 °С наблюдался в присутствии ацетилацетоната марганца, наименьший – в присутствии ацетилацетонатов железа и никеля.

Наибольший выход фракции выкипающей выше 350 °С был в присутствии ацетилацетоната никеля, меди и циркония, наименьший – кобальта и марганца. Максимальный выход кокса наблюдался в присутствии ацетилацетоната железа, наименьший – циркония и цинка.

Групповой состав бензиновых фракций, полученных в процессе крекинга деасфальтизата, представлен в таблице 5. Количество алканов, содержащееся в катализатах варьировалось в интервале от 22,48 %масс. (образец на основе Fe) до 29,53 %масс. (образец на основе Co) и было сопоставимо с содержанием алканов в бензине термического процесса без катализатора. Содержание изоалканов для всех каталитических процессов было выше, чем для термического процесса и варьировалось в интервале от 25,84 (образец на основе Cu) до 39,28 %масс. (образец

Таблица 4

Материальный баланс процесса крекинга деасфальтизата в присутствии ацетилацетонатов различных металлов (взято: деасфальтизат: 100 % масс.)

Катализатор	без катализатора	Fe -асас	Ni -асас	Co -асас	Cr-асас	Al -асас	Mn-асас	Cu-асас	Zn -асас	Mo-асас	Zr-асас
Взято:											
Деасфальтизат	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено:											
Газ	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Фракция НК-180 °С	8,9	7,4	7,3	9,3	7,6	8,4	8,8	7,3	8,3	7,6	8,8
Фракция 180-350 °С	30,1	27,6	25,5	32,6	32,4	32,7	34,0	30,3	30,3	32,2	29,8
Фракция >350 °С	55,1	55,0	60,7	53,3	55,4	54,2	51,9	58,2	57,9	54,6	58,4
Кокс	5,6	9,9	6,4	4,7	4,5	4,6	5,1	4,1	3,4	5,5	2,9
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	39,3	35,1	32,9	42,0	40,1	41,2	43,0	37,7	38,7	39,9	38,7

Таблица 5

Групповой состав (%масс.) бензиновых фракции процесса крекинга деасфальтизата в присутствии ацетилацетонатов различных металлов

Группа соединений	без катализатора	Fe-асас	Ni-асас	Co-асас	Al-асас	Mn-асас	Cu-асас	Zn-асас	Mo-асас	Zr-асас
Алканы	26,84	22,48	28,10	29,53	24,75	25,85	25,70	24,89	28,46	24,01
Изоалканы	25,50	33,15	36,73	39,28	36,04	36,72	25,84	28,74	33,45	29,02
Олефины	11,96	9,54	9,20	6,75	11,87	9,76	11,47	10,39	6,39	9,15
Диены	2,32	1,04	0,83	0,26	0,98	0,90	1,98	0,45	0,34	1,66
Нафтены	13,52	18,42	12,83	10,20	14,24	16,20	13,56	8,67	5,68	10,37
МАУ	9,64	10,57	5,99	11,61	7,20	6,45	11,08	12,19	7,84	10,59
ПАУ	1,20	0,10	0,51	0,21	0,39	0,45	1,52	3,59	3,72	3,14
Кислородсодержащие	6,07	0,57	3,03	0,32	0,84	1,20	5,77	6,97	8,57	8,03
Прочие	2,95	4,12	2,78	1,84	3,68	2,47	3,08	4,11	5,55	4,03
ИТОГО:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

на основе Со). Содержание олефинов для всех каталитических процессов было ниже, чем для термического процесса и варьировалось в интервале от 6,39 (образец на основе Мо) до 11,87 %масс. (образец на основе Al). Содержание нафтенов было максимально в бензине процесса на образце на основе Fe (18,42 %масс.), для термического процесса содержание составило 13,52 %масс., для остальных каталитических процессов варьировалось в интервале от 5,68 (Мо) до 16,20 %масс. (Mn). Содержание МАУ было максимально в бензине процесса на образце на основе Zn (12,19 %масс.), для термического процесса содержание составило 9,64 %масс., для остальных каталитических процессов варьировалось в интервале от 5,99 (Ni) до 10,59 %масс. (Zr). Содержание насыщенных было максимально в бензине процесса на образце на основе Со (79,01 %масс.), для термического процесса содержание составило 65,86 %масс., для остальных каталитических процессов варьировалось в интервале от 62,30 (Zn) до 78,77 %масс. (Mn).

Физико-химические свойства дистиллятных фракций, полученных в процессе каталитического термокрекинга деасфальтизата приведены в табл. 6. Плотности фракций НК–180°С, полученных в экспериментах с применением катализаторов, были сравнимы и выше, чем плотность фракции, полученной без катализатора. Наибольшие значения йодного числа наблюдались в некаталитическом процессе и процессах в присутствии циркония, алюминия, железа, наименьшее – в присутствии кобальта и молибдена.

Наилучшие результаты в реакциях гидродесульфуризации продемонстрировали катализаторы, формируемые из молибдена. Содержание азота в процессах с использованием катализатора, как правило, было ниже, чем в некаталитическом процессе и составляло менее 0,5 ppm.

Плотности полученных фракций 180-350 °С сравнимы почти во всех экспериментах, наименьшая наблюдается для эксперимента с добавлением ацетилацетоната цинка. Кинематическая вязкость для фракций 180-350 °С, полученных в каталитических процессах, была как выше, так и ниже некаталитического. Наибольшая наблюдалась для хрома, алюминия и меди, наименьшая для циркония. Цетановый индекс был равен и выше 50 пунктов во всех случаях кроме циркония. Йодные числа полученных фракций 180-350 °С во всех экспериментах с применением катализатора снижались.

Содержание серы во фракции 180–350°С составляло от 1,00 до 1,30 %масс., наименьшие значения были достигнуты на молибден- и цинксодержащем катализаторе. Содержание азота в процессах с использованием катализатора было сравнимо или выше, чем в некаталитическом процессе и составляло менее 1 ppm.

Плотность остатков >350 °С, полученных в каталитических процессах по сравнению с некаталитическим была сравнима и ниже (за исключением молибдена, в присутствии которого плотность была незначительно выше). Содержание серы было сравнимо с некаталитическим процессом для ацетилацетонатов железа, никеля, хрома марганца и цинка и значительно ниже для ацетилацетонатов кобальта, алюминия, меди, молибдена и циркония. Содержание азота сравнимо во всех случаях.

Таким образом, наиболее перспективными прекурсорами катализаторов термического крекинга деасфальтизата являются ацетилацетонаты кобальта и марганца, поскольку позволяют получать больший выход светлых нефтепродуктов с улучшенными характеристиками.

Таблица 6

Физико-химические характеристики дистиллятов, полученных в процессе термokatалитического крекинга деасфальтизата в присутствии ацетилацетонатов различных металлов

Фракция	Катализатор	без катализатора	Fe-асас	Ni-асас	Co-асас	Cr-асас	Al-асас	Mn-асас	Cu-асас	Zn-асас	Mo-асас	Zr-асас
НК-180 °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,732	0,741	0,738	0,746	0,736	0,739	0,750	0,761	0,749	0,736	0,730
	Йодное число, г I ₂ на 100 г нефтепродукта	47,6	47,1	43,8	37,1	44,8	49,2	46,0	46,4	44,2	40,4	47,4
	Содержание серы, ppm	5325	5208	5451	5823	7391	7233	7300	7612	8153	2812	7127
	Содержание азота, ppm	0,39	0,44	0,42	0,13	0,10	0,17	0,13	0,14	0,19	0,17	0,13
180-350 °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,851	0,857	0,852	0,860	0,860	0,859	0,856	0,850	0,845	0,859	0,862
	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,39	5,17	4,41	5,17	5,74	5,51	5,00	5,54	5,23	4,43	3,76
	Йодное число, г I ₂ на 100 г нефтепродукта	34,5	31,5	31,2	28,7	29,8	25,1	22,2	26,3	25,7	24,0	27,6
	Цетановый индекс	53	52	52	50	52	52	53	53	56	50	47
	Содержание серы, %масс.	1,17	1,21	1,18	1,12	1,26	1,13	1,30	1,08	1,00	1,00	1,13
	Содержание азота, ppm	0,58	0,72	0,78	0,75	0,69	0,63	0,78	0,65	0,67	0,62	0,59
>350 °С	Плотность при 20 °С г/см ³	0,951	0,947	0,939	0,933	0,911	0,917	0,940	0,919	0,933	0,958	0,931
	Содержание серы, %масс.	1,51	1,53	1,48	1,36	1,5	1,39	1,49	1,42	1,56	1,34	1,33
	Содержание азота, %масс.	0,18	0,18	0,19	0,19	0,21	0,21	0,20	0,22	0,20	0,24	0,20

Во втором разделе четвертой главы представлено обсуждение результатов, полученных при изучении процесса термического крекинга гудрона в условиях автоклава при автогенном давлении и температурах 440 и 460 °С в течение 30 минут.

Материальные балансы процессов термического крекинга гудрона в отсутствие катализаторов и в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов Co, Mn, в концентрации 500 млн⁻¹ на металл, представлены в табл. 7. Выходы светлых во всех процессах, проводимых при одинаковой температуре, были сравнимы, с повышением температуры возрастал и выход светлых. Выходы газа при температуре 440 °С выше для некаталитического процесса и для процесса с ацетилацетонатом кобальта, при температуре 460 °С – выше для некаталитического процесса. С повышением температуры процесса рос и выход газа.

Максимальный выход фракции НК-180 °С при температуре 440 °С наблюдался для ацетилацетоната марганца, в случае же экспериментов, проводимых при температуре 460 °С выходы бензиновых фракций были сравнимы. Выходы фракций 180-350 °С были сравнимы во всех экспериментах, повышение температуры процесса приводило к незначительному снижению выхода фракции. Выход фракции >350 °С значительно снижался с повышением температуры процесса, но вместе с тем возрастало содержание кокса.

Физико-химические свойства дистиллятных фракций, полученных в процессе каталитического термокрекинга гудрона приведены в табл. 8. Максимальная плотность бензиновой фракции НК-180 °С наблюдалась для обеих температур в экспериментах с использованием ацетилацетоната кобальта. Йодное число и содержание серы уменьшались с повышением температуры процесса.

Плотности фракций 180-350 °С во всех экспериментах были сравнимы. Вязкости были сравнимы во всех экспериментах для одной температуры процесса, с ростом температуры процесса вязкость снижалась. Цетановый индекс и йодное число с повышением температуры процесса снижались.

Содержание серы в некаталитическом процессе практически не изменялось, в то же время при проведении экспериментов с использованием катализаторов с повышением температуры содержание серы уменьшалось. Плотности фракции >350 °С при разных температурах были сравнимы, максимальная плотность наблюдалась в некаталитическом процессе.

Сопоставление результатов процесса термического крекинга гудрона в отсутствие, а также в присутствии катализаторов на основе Co и Mn позволяет заключить что применение катализаторов при варьировании параметров процесса позволяет получить продукты с улучшенными характеристиками

Таблица 7

Материальный баланс процесса крекинга гудрона в присутствии ацетилацетонатов марганца и кобальта
(взято: гудрон: 100 % масс.)

Катализатор	без катали- затора	Mn-асас	Co-асас	без катали- затора	Mn-асас	Co-асас
Температура процесса, °С	440			460		
Взято:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено:						
Газ	0,3	0,1	0,3	0,9	0,6	0,7
Фракция НК-180 °С	6,0	8,6	4,7	13,3	12,3	13,4
Фракция 180-350 °С	22,5	23,0	26,1	21,6	21,2	19,8
Фракция >350 °С	64,2	59,5	64,0	25,7	22,2	21,8
Кокс	7,0	8,8	4,9	38,5	43,8	44,3
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, %масс.	28,9	31,7	31,1	35,8	34,1	33,9

Таблица 8

Физико-химические характеристики дистиллятов, полученных в процессе термokatалитического крекинга гудрона в присутствии ацетилацетонатов марганца и кобальта

Фракция	Катализатор	без катализатора	Mn-асас	Со-асас	без катализатора	Mn-асас	Со-асас
		440			460		
НК-180 °С	Температура процесса, °С	440			460		
	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,760	0,734	0,778	0,735	0,724	0,750
	Йодное число, г I ₂ на 100 г нефтепродукта	46,1	40,8	42,8	32,5	35,8	35,3
	Содержание серы, ppm	7870	5999	6012	5022	5088	5451
180-350 °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,858	0,863	0,858	0,857	0,848	0,858
	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,90	4,43	4,01	3,05	2,74	2,97
	Йодное число, г I ₂ на 100 г нефтепродукта	24,4	38,7	33,7	21,6	25,2	26,5
	Цетановый индекс	43,94	50,93	50,53	38,75	44,48	41,17
	Содержание серы, %масс.	1,14	1,49	1,44	1,16	1,09	1,19
>350 °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,003	0,996	0,999	1,058	0,978	0,985

ВЫВОДЫ

1. Используемые маслорастворимые катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов Fe, Mo, Ni, Co в процессе термokatалитического крекинга деасфальтизата, не оказывают существенного влияния на выходы продуктов по сравнению с термическим процессом, однако принципиально изменяют их физико-химические свойства.

2. При использовании катализаторов наряду с реакциями крекинга, протекающими по радикальному механизму, реализуются реакции, протекающие по карбокатионному механизму. Исходя из корреляции значений индекса крекинга с электроотрицательностью переходного металла сульфидного катализатора можно сделать вывод, что данный механизм реализуется в присутствии сульфидов, полученных *in situ* из используемых ацетилацетонатов.

3. Для катализаторов, формируемых из Fe, Mo, Ni, реализуется линейная антибатная зависимость между индексом крекинга и электроотрицательностью элемента-комплексообразователя. Увеличение электроотрицательности приводит к уменьшению значения индекса крекинга, т.е. к росту доли реакций, протекающих по радикальному механизму. Данное явление может быть объяснено уменьшением электронной плотности на атомах серы в составе сульфидов более электроотрицательных металлов и затрудненным образованием анионных вакансий.

4. С использованием матрицы контрастов выбраны катализаторы и их концентрации для проведения дальнейших исследований. Перспективными для дальнейших исследований являются катализаторы формируемые из ацетилацетонатов железа (500 млн^{-1}) и никеля (50 и 250 млн^{-1}).

5. В условиях автоклава используемые нефтерастворимые катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов в процессе термokatалитического крекинга тяжелого нефтяного сырья, оказывают влияние как на выходы продуктов (повышение выхода светлых на 4 % масс.), так и на физико-химические свойства по сравнению с термическим процессом. Катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов, существенно влияют на плотность (изменение на 4,2 %), содержание серы (уменьшение более чем на 40 % для фракции НК-180 °С) и азота (уменьшение на 30 % для фракции НК-180 °С), увеличивают цетановый индекс на 6-10 пунктов и уменьшают йодное число получаемых фракций на 30 %.

Исходя из полученных результатов перспективными являются катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов кобальта и марганца.

Полученные данные могут быть использованы при разработке технологий процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, при проектировании установок висбрекинга. Обнаруженные закономерности превращений сырья, проявляемые в присутствии высокодисперсных катализаторов, приготовленных с использованием ацетилацетонатов переходных металлов, могут стать основой для дальнейших исследований и перспективных разработок с целью снижения температур процесса висбрекинга и улучшения качества получаемых продуктов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в научных изданиях

1. Тимошкина В.В., Зурнина А.А., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Исследование термokatалитической деструкции тяжелого нефтяного сырья-деасфальтизата в присутствии катализаторов, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров. Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 79-88.

2. Максимов Н.М., Зурнина А.А., Докучаев И.С., Солманов П.С., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Коптенармусов В.Б., Пимерзин А.А. Сравнительный анализ превращений модельных компонентов тяжелого нефтяного сырья в условиях крекинга в присутствии катализатора металлического и кислотного типов. Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 6. – С. 14-18.

3. Докучаев И. С., Зурнина А.А., Максимов Н. М., Занозина И.И., Тыщенко В.А. Исследование термического превращения мазута в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. Мир нефтепродуктов. 2023. №2. С. 28-36.

4. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Склюев П.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии дисперсных и нефтерастворимых суспендированных катализаторов. Российский химический журнал (ЖРХО), 2023. – Т. LXVII. – № 3. – С. 3-10.

5. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. Мир нефтепродуктов, 2024 (в печати).

Труды конференций

1. Зурнина А.А., Докучаев И.С., Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А. Влияние строения алифатического донора водорода на результаты процесса термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья. В сборнике: XXVIII Международная научно-практическая конференция "Приоритетные направления развития науки и технологий". доклады XXVIII международной научно-практической конференции. Под общ. ред. В.М. Панарина. 2020. С. 64-67.

2. Зурнина А.А., Докучаев И.С., Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А. Роль катализатора и донора водорода в процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья. В сборнике: XXVIII Международная научно-практическая конференция "Приоритетные направления развития науки и технологий". доклады XXVIII международной научно-практической конференции. Под общ. ред. В.М. Панарина. 2020. С. 60-63.

3. Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Влияние условий регенерации катализатора на результаты процесса термического крекинга тяжелого нефтяного сырья. В сборнике: ТЕХНОЛОГІЯ-2021. МАТЕРІАЛИ ХХІV міжнародної науково-технічної конференції. 2021. С. 33-35.

4. Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Влияние термической предобработки катализатора на результаты процесса термического крекинга тяжелого нефтяного сырья. В сборнике: ТЕХНОЛОГІЯ-2021. МАТЕРІАЛИ ХХІV міжнародної науково-технічної конференції. 2021. С. 24-26.

5. Докучаев И.С., Максимов Н.М., Солманов П.С., Зурнина А.А., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А. Роль катализатора и донора водорода в процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья. В сборнике: Ломоносов-2021. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, секция "Химия". Москва, 2021. С. 301.

6. Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование влияния предварительной термической обработки катализатора природного происхождения на результаты процесса крекинга тяжёлого нефтяного сырья. Булатовские чтения. 2021. Т. 2. С. 74-79.

7. Докучаев И.С., Максимов Н.М., Солманов П.С., Зурнина А.А., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А. Роль катализатора и донора водорода в

процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья. В книге: Роскатализ. Сборник тезисов. Институт катализа СО РАН. 2021. С. 706.

8. Зурнина А.А., Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование процесса термокрекинга тяжелого нефтяного сырья в присутствии нефтерастворимых катализаторов. В сборнике: Устойчивое развитие, экоинновации и "зеленые" экономика и технологии. III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 90-летию СГЭУ: сборник материалов и докладов. Под редакцией С.В. Афанасьева, Т.С. Кобзарь, С.В. Сердюковой. Самара, 2021. С. 96-107.

9. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Изучение влияния параметров и состава сырья на результаты процесса термического крекинга в присутствии катализатора. В сборнике: Устойчивое развитие, экоинновации и "зеленые" экономика и технологии. III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 90-летию СГЭУ: сборник материалов и докладов. Под редакцией С.В. Афанасьева, Т.С. Кобзарь, С.В. Сердюковой. Самара, 2021. С. 81-85.

10. Докучаев И.С., Максимов Н.М., Зурнина А.А., Тыщенко В.А. Сравнение каталитической активности образцов катализаторов термодеструктивной переработки атмосферных остатков перегонки нефти. Булатовские чтения. 2022. Т. 2. С. 77-80.

11. Докучаев И. С., Зурнина А.А., Максимов Н. М., Тыщенко В. А. Превращение вакуумных нефтяных фракций в процессе термического крекинга в присутствии катализатора. В сборнике: Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке. Всероссийский научно-практический семинар: сборник материалов и докладов. Издательство: ГБУК "Самарская областная универсальная научная библиотека"., 2023. С. 35-37.

12. Зурнина А.А., Докучаев И. С., Максимов Н. М., Тыщенко В. А. Исследование процесса термокрекинга тяжелого нефтяного сырья в присутствии катализаторов, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров. В сборнике: Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке. Всероссийский научно-практический семинар: сборник материалов и докладов. Издательство: ГБУК "Самарская областная универсальная научная библиотека"., 2023. С. 42-44.

13. Зурнина А.А., Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование каталитической активности ацетилацетонатов различных металлов в условиях крекинга тяжелого нефтяного сырья. Материалы VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», 2023. – С. 189-191.

14. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Голиков Г.О., Еремина Ю.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии суспендированных катализаторов. В сб.: Тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным участием "Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)" - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2023. – С. 66-68.

15. Зурнина А.А., Докучаев И.С., Волобуев А.В., Еремина Ю.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии нефтерастворимых катализаторов. В сб.: Тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным участием "Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)" - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2023. – С. 81-83.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета 24.2.377.03
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
(протокол № 5 от 08 июля 2024 г.)

Заказ № 246 Тираж 100 экз.

Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244