

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ЗУРНИНА

Анна Александровна

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

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Максимов Н.М.

САМАРА – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Химический состав тяжелых нефтяных фракций и превращения их компонентов в реакциях термического крекинга.....	11
1.1.1 Углеводороды тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	14
1.1.2 Сераорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	17
1.1.3 Азоторганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	19
1.1.4 Кислородорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	22
1.1.5 Асфальто-смолистые и металлоорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	25
1.2 Межмолекулярный перенос водорода в термических процессах с участием тяжелого нефтяного сырья.....	32
1.3 Катализаторы и добавки, используемые в процессах термического крекинга.....	35
1.3.1 Гетерогенные катализаторы.....	38
1.3.2 Псевдогомогенные катализаторы.....	45
1.4 Способы создания и введения катализаторов и добавок в сырье термических процессов.....	54
1.4.1 Водорастворимые каталитические системы.....	60
1.4.2 Маслорастворимые каталитические системы.....	61
1.4.3 Катализаторы в составе эмульсий и суспензий.....	63
1.5 Заключение к обзору литературы.....	67
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	68
2.1 Объекты исследования.....	68

2.2 Характеристика ацетилацетонатов металлов.....	68
2.3 Определение каталитической активности	68
2.3.1 Испытания на установке периодического действия.....	68
2.3.2 Испытания в условиях автоклава.....	70
2.4 Определение физико-химических характеристик полученных продуктов.....	72
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ОТБОРА ПРОДУКТОВ.....	75
Выводы по главе 3.....	87
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В УСЛОВИЯХ АВТОКЛАВА.....	88
4.1 Превращения деасфальтизата в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов различных металлов в условиях автоклава.....	88
4.2 Превращения гудрона в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов кобальта и марганца в условиях автоклава.....	102
Выводы по главе 4.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В ДИССЕРТАЦИИ

Сокращения:

SARA	(англ. saturated, aromatic, resin, asphaltene) – групповой химический анализ сырья на содержание парафинов, ароматических, смол, асфальтенов
АУВ	ароматические углеводороды
АСВ	асфальто-смолистые вещества
БН	битуминозная нефть
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГЖХ	газожидкостная хроматография
ГХ-МС	газохроматографический-масс-спектрометрический анализ
ЛАТР	лабораторный автотрансформатор
МУНТ	многослойные углеродные нанотрубки
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПМА	парамолибдат аммония, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СТН	сверхтяжелая нефть
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
ТН	тяжелая нефть
МАУ	моноциклические ароматические углеводороды

Обозначения:

Асас	лигандная часть ацетилацетоната
------	---------------------------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

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 уровнями [1]. 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 [2]. А, например, запасы нефтеносных песков в Канаде являются третьими по величине запасами сырой нефти в мире, из них 170 млрд. баррелей в провинции Альберта [3]. 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. [4].

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 [5].

В РФ термические процессы переработки тяжелого нефтяного сырья и остатков представлены процессами термического крекинга и висбрекинга (18 заводов), замедленного коксования (7 заводов) [6]. 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 для выбора направления дальнейших исследований.

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., Нургалиев 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);

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

Задачи работы

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- 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 работы

- проведены систематические исследования процесса каталитического термокрекинга на основе катализаторов, формируемых *in situ* из широкого набора ацетилацетонатов (железо, никель, кобальт, молибден, алюминий, хром, марганец, медь, цинк, цирконий);

- 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 термкрекинга 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 термкрекинга.

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.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач использовались:

- методы химического синтеза *in-situ*;
- методы химического анализа (рентгенофлуоресцентный анализ, определение содержания азота по методу Кьельдаля, содержание АУВ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, групповой углеводородный состав продуктов реакции методами ГЖХ, ГХ-МС);
- методы лабораторных испытаний в условиях установок полунепрерывного действия под атмосферным давлением при температуре 440 °С в течение 2 часов и в условиях автоклава под автогенным давлением при температуре 440 и 460 °С в течение 30 минут;

- методы определения физико-химических свойств сырья и продуктов (фракционный состав катализата, определение плотности по ГОСТ 3900-85, содержание непредельных углеводородов по ГОСТ 2070-82, определение кинематической вязкости по ГОСТ 33-2016);

- методы математической и статистической обработки экспериментальных данных.

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.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и инструментальных методов исследования, воспроизводимостью полученных данных, корректной обработкой результатов и широкой апробацией полученных результатов.

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), Всероссийский научно-практический семинар «Инновации и

«зелёные» технологии в газохимии и нефтепереработке» (Самара, 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав тяжелых нефтяных фракций и превращения их компонентов в реакциях термического крекинга

Тяжелая сырая нефть и остаток перегонки имеют много общего в составе: низкое соотношение Н/С (1,2–1,4), высокое содержание металлов и содержание серы, как показано в таблице 1.1 [7]. Следовательно, одним из наиболее важных параметров является преобразование остатка в более легкие продукты за счет увеличения соотношения Н/С. Таким образом, несмотря на некоторое сходство между остатком и тяжелой нефтью, остаточное сырье отличается несколькими характеристиками, такими как более высокая концентрация асфальтенов, серы, азота и металлоорганических соединений. Однако состав таких остатков будет зависеть от происхождения тяжелой или сверхтяжелой нефти (битума).

Таблица 1.1

Состав и физико-химические свойства различных тяжелых нефтей и остатков

Нефть, остаток	Плотность (°API)	Ni+V (млн ⁻¹)	Содержание серы, %масс.	Углеродный остаток, %масс.	Выход фракции 343°С-КК, %об.	Выход фракции 565°С-КК, %об.
Аляска, северный склон	14,9	71	1,8	9,2	51,5	21,4
Арабская, Сафания	13,0	125	4,3	12,8	53,8	23,2
Канада, Атабаска	5,8	374	5,4	15,3	85,3	51,4
Канада, Колд Лейк	6,8	333	5,0	15,1	83,7	44,8

Продолжение табл. 1.1

Нефть, остаток	Плотность (°API)	Ni+V (млн ⁻¹)	Содержание серы, %масс.	Углеродный остаток, %масс.	Выход фракции 343°С- КК, %об.	Выход фракции 565°С- КК, %об.
Калифорния, Хондо	7,5	489	5,8	12,0	67,2	44,3
Иранская	-	197	2,6	9,9	46,7	-
Кувейтская экспортная	15,0	75	4,1	11,0	45,9	21,8
Мексика, Майя	7,9	620	4,2	15,3	56,4	31,2
Северное море, Экофиск	20,9	6	0,4	4,3	25,2	13,2
Венесуэла, Бачакеро	9,4	509	3,0	14,1	70,2	38,0

Как следует из данных, представленных в таблице, плотность тяжелых нефтей может варьироваться от 5,8 до 20,9 °API, что соответствует плотностям от 1031 до 929 кг/м³, т.е. битуминозным нефтям согласно товарной классификации. Содержание суммы металлов Ni+V (млн⁻¹) на уровне более 200 млн⁻¹ для половины представленных образцов свидетельствует о том, что остатки из нефтей такого качества проблематичны для переработки в большинстве термокаталитических процессов без дорогой и сложной подготовки с помощью процессов гидрооблагораживания, например, в реакторах гидрокрекинга с трехфазным кипящим слоем. Содержание серы соответствует или несколько выше типичным западно-сибирским нефтям, перерабатываемым на большинстве НПЗ РФ. Следует отметить высокие значения выходов остатков как атмосферной, так и вакуумной перегонки, что обуславливает низкие выходы светлых нефтепродуктов и, как следствие, необходимость использования деструктивных процессов для увеличения глубины переработки нефти. Таким образом, на основе

представленных данных можно заключить, что для переработки атмосферных и вакуумных остатков таких нефтей целесообразно применять процесс термического крекинга (висбрекинга) в присутствии катализатора.

Фракционирование тяжелых и битуминозных нефтей с целью исследования состава может осуществляться при использовании растворителей с различной молекулярной массой и полярностью (парафиновые углеводороды, арены, спирты, смеси). Групповой состав ряда тяжелых и битуминозных нефтей представлен в табл. 1.2

Таблица 1.2

Групповой состав (SARA) тяжелых (ТН), сверхтяжелых (СТН) и битуминозных (БН) нефтей [8]

Образец	Плотность, °API	Вязкость, сПз	Содержание, %масс.				
			Насы- щенные	Аромати- ческие	Смолы	Асфальтены, нерастворимые в н-пентане	Асфальтены, нерастворимые в н-гексане
ТН-1	17,12	496	30,03	41,84	15,56	12,57	1,72
ТН-2	12,919	168	11,01	44,89	20,75	23,35	11,15
ТН-3	18,84	884	22,63	37,57	16,03	23,76	5,71
ТН-4	12,56	263	32,02	21,95	7,95	38,08	8,26
СТН-1	7,97	251	12,70	42,11	22,93	22,26	13,40
СТН-2	11,56	209	10,14	38,01	13,09	38,76	21,42
БН-1	12,09	10	16,51	37,81	17,10	28,58	9,9
БН-2	8,19	53	23,60	20,00	21,90	34,30	30,41
БН-3	6,11	12100	10,68	29,10	20,14	40,08	21,27
БН-4	10,01	19200	11,05	30,47	16,06	42,41	37,74
Воск-1	27,05	676	24,28	25,00	5,43	45,30	9,90

Как следует из представленной таблицы, в наиболее высокоплотных нефтях, имеющих максимальную вязкость, содержится максимальное количество ароматических углеводородов и асфальтенов, преимущественно нерастворимых в н-пентане. Следует отметить, что суммарно содержание смол и асфальтенов может достигать до 60,22 %масс., т.е. данные компоненты преобладают в ряде нефтей.

В процессе термического крекинга исходное сырье (мазут, фракции вакуумной перегонки, деасфальтизат, гудрон) подвергается разложению с образованием набора продуктов: газа, бензина, легкого и тяжелого газойлей, кокса.

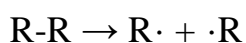
Можно выделить следующие стадии термического крекинга, протекающие по мере нагревания сырья в змеевиках печи и последующей выдержке в адиабатическом реакторе: испарение легких компонентов, которое происходит в интервале температур 300-350 °С, разложение средних и тяжелых компонентов в интервале температур 350-550 °С. Наиболее широко известен термический крекинг. С развитием процесса появился термический крекинг в присутствии катализатора (в отличие от каталитического крекинга задача данного катализатора не крекировать сырье, а эффективно перераспределять водород в системе).

Разновидностью термического крекинга в присутствии катализатора является каталитический паровой крекинг, использующий водяной пар в качестве внешнего источника водорода. Образование водорода происходит in-situ из сырья в реакции синтез-газа. Наряду с преимуществом наличия в реакционной системе водорода, что актуально для реакций гидрогенолиза, выделение CO и, в особенности, CO₂ способно приводить к существенному снижению коллоидной стабильности системы и интенсификации осаждения асфальтенов [8].

1.1.1 Углеводороды тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

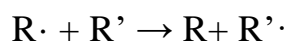
Термический крекинг относится к процессам деструкции, в которых углеводород большой молекулярной массы расщепляется на несколько более мелких молекул. Этот тип реакции происходит по свободнорадикальному механизму. Механизм характеризуется большим количеством реакций, которые можно разделить на реакции инициирования, развития и обрыва цепи [9]:

- реакции инициирования начинаются с разрыва связей C–C и образования радикалов:

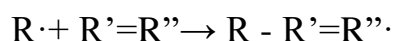


- в реакциях развития цепи образующиеся радикалы отрывают водород от больших молекул углеводородов и образуют новые молекулы и новые радикалы. Реакции развития цепи могут быть разных типов:

1) Реакции отщепления водорода. Меньшие радикалы отрывают водород от других молекул и образуют новые молекулы и радикалы:

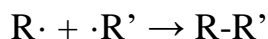


2) Присоединение радикалов. Радикалы реагируют с олефинами и образуют новые радикалы, а также менее насыщенные соединения:



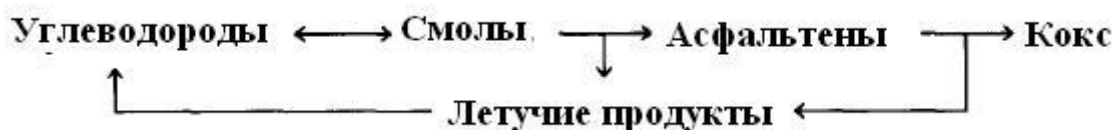
3) Реакции изомеризации радикалов. Смена положения активированной радикальной группы внутри радикалов путем внутримолекулярных переносов водорода или заместителей.

- реакции обрыва цепи включают образование новых молекул за счет рекомбинации двух радикалов:



Коксообразование при термическом крекинге парафиновых углеводородов начинается только после полного разложения этих углеводородов. Термический крекинг полиолефинов не приводит к формированию кокса, если продукты термолиза немедленно удаляются из реакционной зоны. Термическое разложение парафинов, олефинов и нафтендов приводит к образованию кокса только как результат вторичных реакций между продуктами крекинга. В любом случае, наличие индукционного периода свидетельствует о том, что кокс не является продуктом первичного превращения исходного углеводорода, а образуется из продуктов его крекинга [10].

В общем виде схема превращений выглядит следующим образом:



Разработанные кинетические модели термического крекинга углеводородов можно разделить на три основных типа: эмпирические, молекулярные, и механистические (свободнорадикальные) модели [11].

Эмпирические модели термического крекинга. Эмпирические кинетические модели термического крекинга - это простейшие модели, которые являются результатом регрессионного анализа наборов эмпирических или расчетных данных. Эти модели подходят для целей оптимизации и контроля процесса, поскольку они менее требовательны к вычислительным ресурсам. Однако они также менее точны, когда фактические параметры выпадают из диапазона данных обучающего массива. Примеры эмпирических моделей крекинга углеводородов представлены в [12].

Молекулярные модели термического крекинга. Молекулярно-кинетические модели учитывают ключевые молекулярные реакции и предсказывают состав наборов основных продуктов. Модели этого типа способны давать предельно точные результаты только в случаях термического крекинга простых углеводородов. Данный подход начал развиваться в 1977 году для набора из 10 молекулярных реакций для этана, пропана и их смеси [13]. Ограничением такого подхода стала невозможность описания процесса крекинга даже среднестиллятного сырья, поскольку количество реакций с увеличением молекулярной массы исходного сырья росло в геометрической прогрессии. Решением стало использование полумеханистической модели с 64 базовыми реакциями, параметры которых были адаптированы для различных типов сырья, включая этан, сжиженный нефтяной газ, бензин, атмосферный газойль и вакуумный дистиллят гидрокрекинга [14].

Механистические модели термического крекинга. Механистические или свободнорадикальные кинетические модели по сравнению с молекулярными моделями, гораздо сложнее, но способны охватить более широкий спектр составов исходного сырья и условий эксплуатации со значительной точностью.

1.1.2 Сераорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Информация о термическом разложении тиолов ограничена. Тиолы аналогично спиртам при повышенной температуре (400-500 °С) способны отщеплять сероводород с образованием олефинов (рис. 1.1).

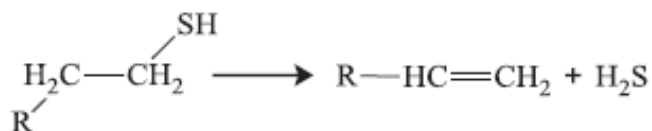


Рис. 1.1. Схема термического разложения меркаптана [15]

Ароматические меркаптаны способны вступать в реакцию межмолекулярной этерификации с образованием ароматических сульфидов по реакции (рис. 1.2):

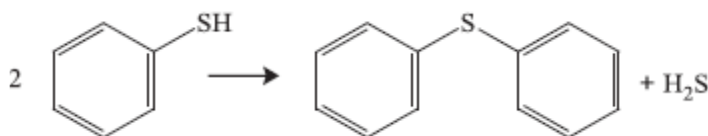


Рис. 1.2. Схема термических превращений ароматического меркаптана [15]

Термическое разложение сульфидов приводит к последовательному образованию олефина и меркаптана (рис. 1.3) и дальнейшему распаду меркаптана, как это показано выше.

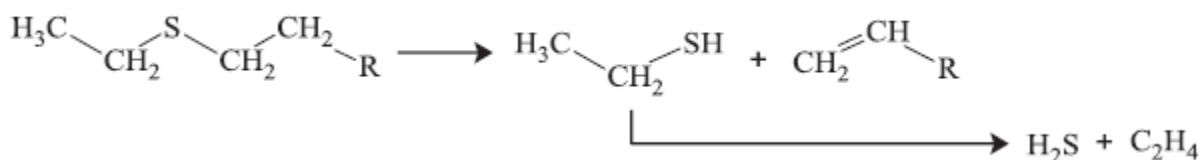


Рис. 1.3. Схема термического разложения алифатического сульфида [15]

Термические превращения ароматических сульфидов осложнены конденсацией продуктов с образованием дибензотиофенов (рис. 1.4)

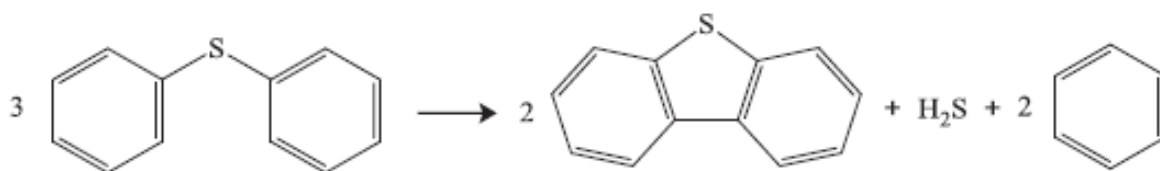


Рис. 1.4. Схема термического разложения ароматического сульфида [15]

Термические превращения дисульфидов протекают с диспропорционированием по сере, либо с образованием внутримолекулярных циклов и их последующим дегидрированием до более устойчивых производных тиофена (рис. 1.5)

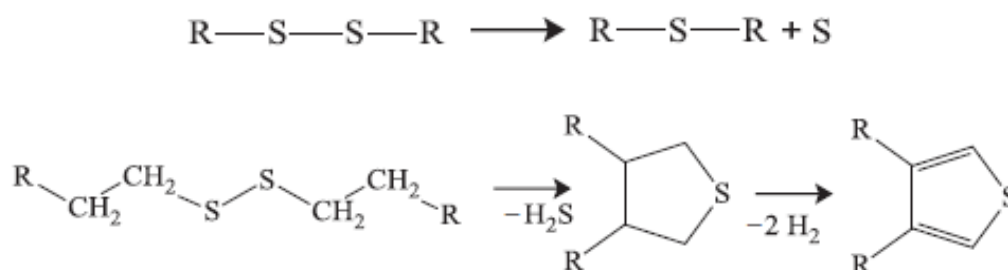


Рис. 1.5. Схема термических превращений алифатического дисульфида [15]

Тиофен и его производные. Молекула тиофена устойчива к повышенным температурам и даже при 1100 °С сохраняет свою структуру. При более длительном нагреве и более высоких температурах тиофен образует бензол, водород, метан и сероводород (рис. 1.6).

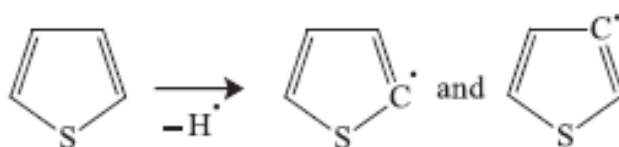


Рис. 1.6. Схема термического разложения тиофена [16]

Исследование разложения бензотиофена при температурах 500–1000 °С при атмосферном давлении в токе аргона показало, что реакция протекает так же, как и для тиофена, по радикальному механизму. Некоторые из свободных радикалов распадаются на более мелкие фрагменты, которые могут образовывать полициклические ароматические углеводороды и некоторые конденсированные соединения с конденсированными тиофеновыми ароматическими кольцами.

1.1.3 Азоторганические соединения тяжелых нефтяных фракций, механизмы реакций

Большинство азоторганических соединений являются термически достаточно устойчивыми, поэтому в условиях термического крекинга подвергаются превращениям в незначительной степени. Схемы реакций основных классов азоторганических соединений представлены ниже.

Превращения первичных алифатических аминов могут протекать по следующим реакциям (рис. 1.7):

Последняя реакция возможна, когда энергия связи C-C в амине сопоставима с энергией связи C-N.

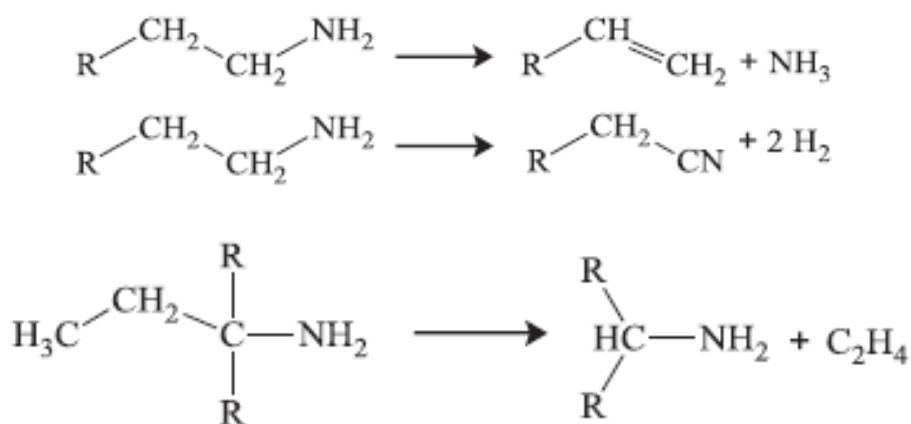
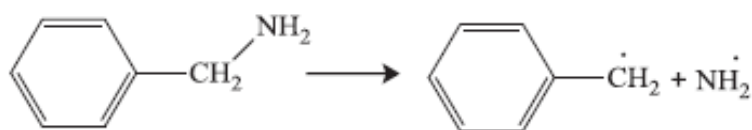


Рис. 1.7. Термические превращения первичных алифатических аминов [17]

Особенностью термических превращений бензиламинов является гомолитическая диссоциация по связи C-N с последующей рекомбинацией с образованием 1,2-дифенилэтанов и аммиака (рис. 1.8).



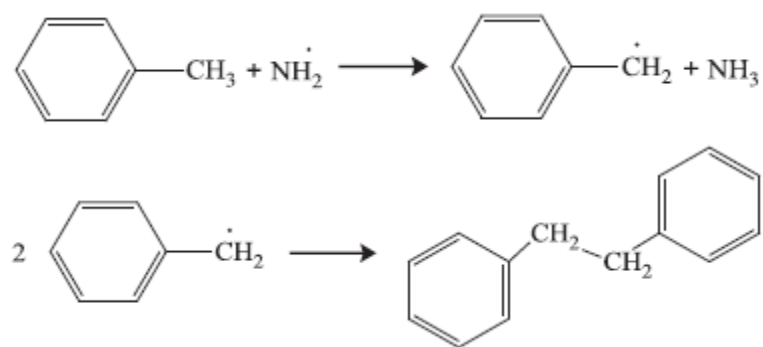


Рис. 1.8. Термические превращения бензиламинов [17]

Анилин и его производные под термическим воздействием способны к внутримолекулярной циклизации с сокращением цикла и отщеплением циановодорода, а также к межмолекулярной конденсации с образованием карбазола (рис. 1.9)

Вторичные и третичные амины распадаются в более жестких условиях при температурах порядка 800 °С.

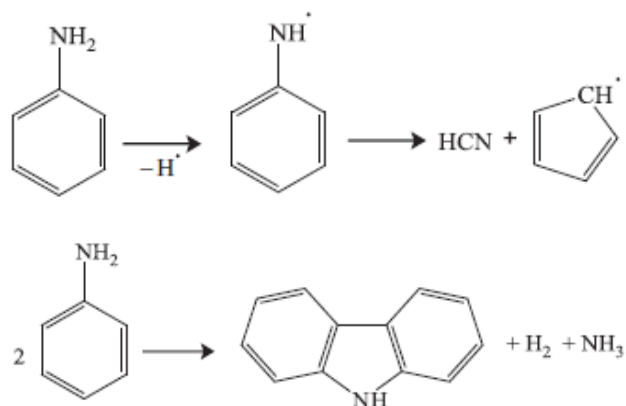


Рис. 1.9. Термические превращения анилина [17]

В качестве основных продуктов производных пиррола были обнаружены аллилцианид, цианистый водород и пропин. Продукты разложения так же могут включать ацетилен, кетенимин, ацетонитрил и аллен. Схема превращений пиррола представлена на рис. 1.10. Для N-замещенных пирролов характерна изомеризация с переносом заместителя на углеродные атомы цикла.

Индол и карбазол. В результате расщепления индола были обнаружены три основных продукта: фенилацетонитрил и 2- и 3-метилбензонитрил. При более

высоких температурах образуются C_2H_2 , HCN , 1,3-бутадиин, бензонитрил, ацетонитрил и бензол, а также небольшие количества толуола (рис. 1.11).

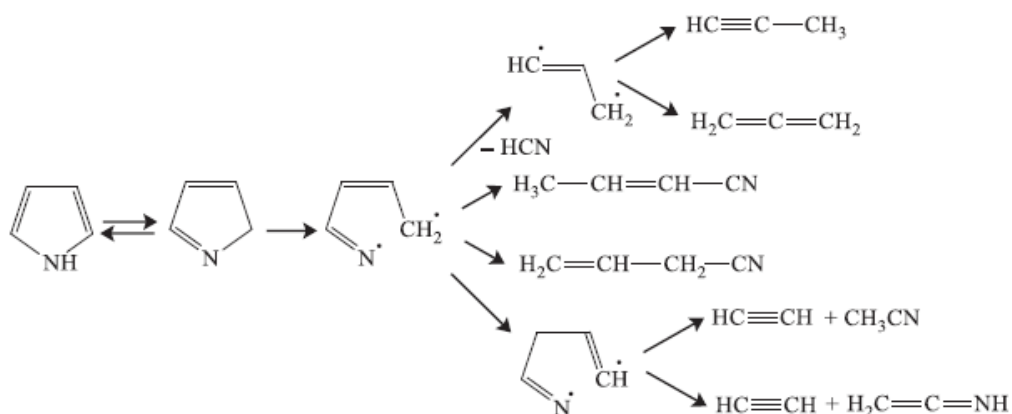


Рис. 1.10. Схема термического разложения пиррола [16]

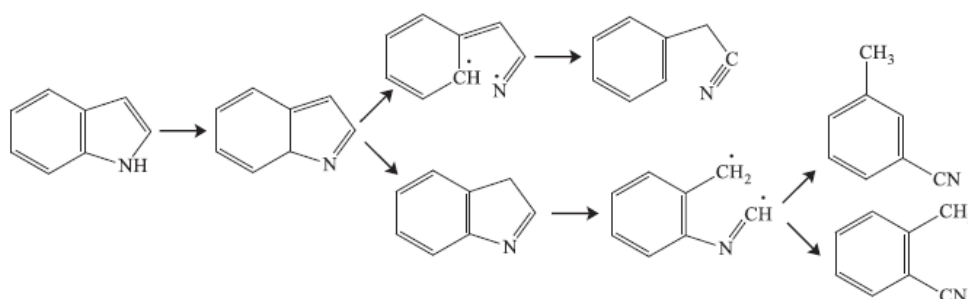


Рис. 1.11. Схема термического разложения индола [16]

Термическое разложение карбазола идет крайне медленно из-за его устойчивости к высоким температурам. Даже при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе превращается только 1,3% карбазола с образованием нафталина, HCN и следов некоторых продуктов конденсации (димера, тримера и тетрамера).

В интервале температур от $825\text{ }^\circ\text{C}$ до $850\text{ }^\circ\text{C}$ основными продуктами пиролиза пиридина являются хинолин, бензонитрил, ацетонитрил, акрилонитрил, бензол и нелетучий остаток (рис. 1.12)

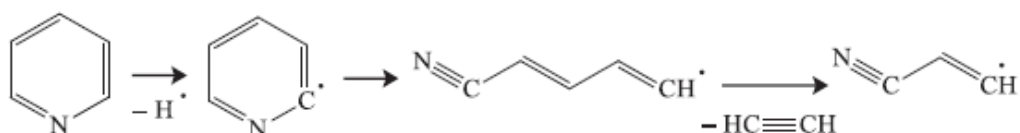


Рис. 1.12 Схема термического разложения пиридина [16]

Хинолин, изохинолин и их производные являются очень стабильными соединениями, которые практически не подвергаются распаду даже в условиях пиролиза.

Исключением из представленных азоторганических соединений являются порфирины. Порфириновое кольцо обладает способностью образовывать стабильные комплексы с ионами металлов, такими как Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и V^{3+} . При нагревании в присутствии сероводорода (продукта разложения сераорганических соединений сырья) они распадаются на органическую молекулу и сульфиды соответствующих металлов.

1.1.4 Кислородорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Кислородорганические соединения в составе тяжелых нефтей в значительной степени представлены смесью моноциклических и полициклических карбоновых кислот, в меньшей степени ациклических кислот [18]. Нафтеновые кислоты естественным образом присутствуют в сырой нефти, нефтеносных песках и битумах [19]. Концентрация нафтеновых кислот в сырой нефти может достигать 4 %масс. [20].

Общая химическая формула нафтеновых кислот: $C_nH_{2n+Z}O_2$, где n указывает количество атомов углерода, а Z равно нулю или отрицательному четному целому числу, показывающему дефицит водорода в молекуле в результате образования циклов или наличия двойных связей [21]. На рис. 1.13 показаны примеры нафтеновых кислот с разным числом Z .

Нафтеновые кислоты с $Z=0$ являются ациклическими, а структуры с разветвленными цепочками встречаются чаще, чем линейные [22]. Карбоксильная группа обычно связана или присоединена к боковой цепи вместо циклоалифатического кольца. Необходимо отметить, что ароматические кислоты также являются второстепенными компонентами нафтеновых кислот [21]. Кроме того, общая химическая формула для нафтеновых кислот не является адекватной

для описания кислот с более чем одной карбоксильной группой и азотом в составе молекулы [23].

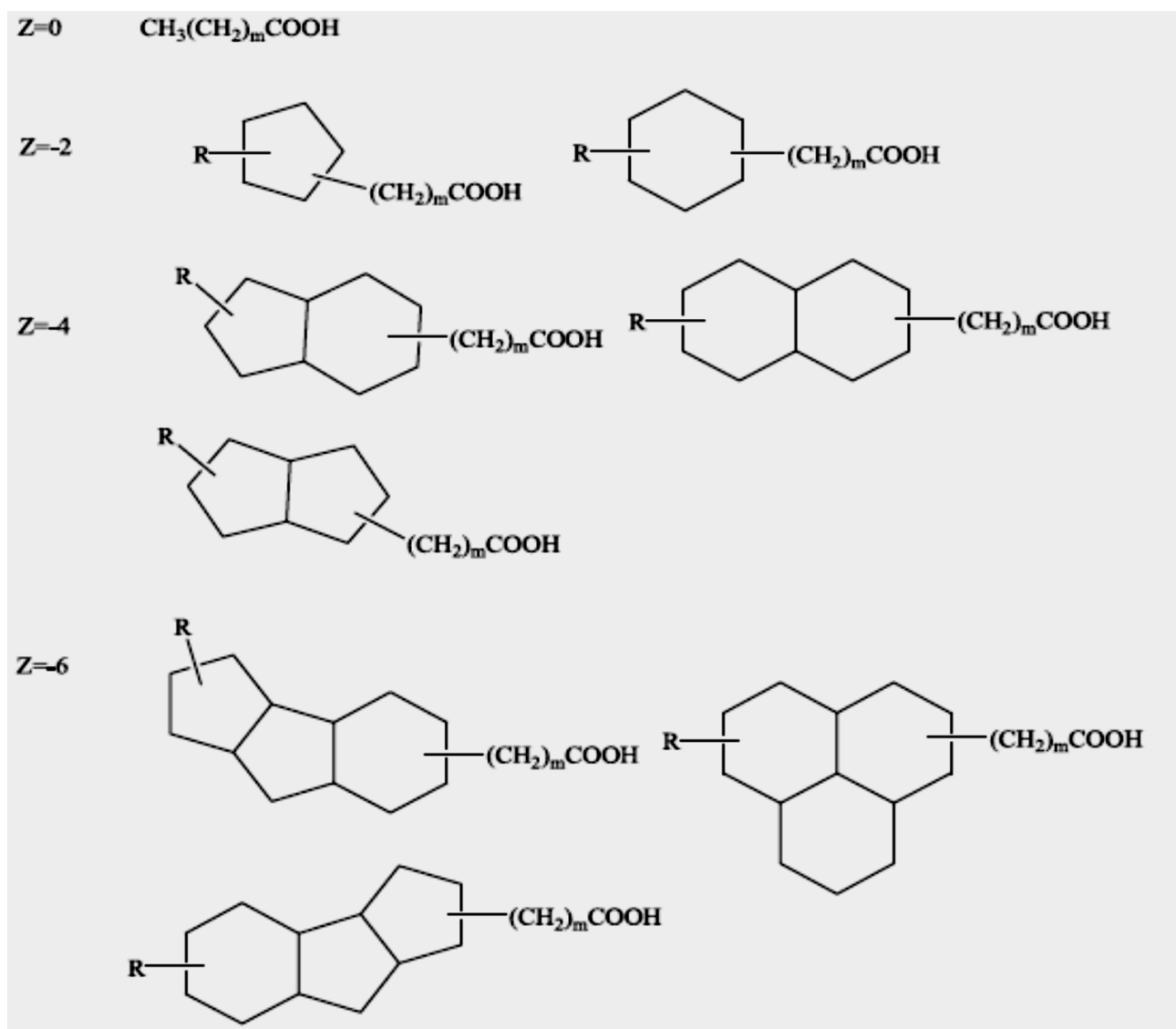


Рис. 1.13. Примеры структур нафтеновых кислот [24]

Примечание: R- алкильный заместитель, Z - дефицит водорода, а m – количество метиленовых групп

Согласно элементному анализу в таблице 1.3, фрагменты, содержащие азот и серу присутствуют почти во всех нафтеновых кислотах.

Доказано, что существует более 200 000 различных структур нафтеновых кислот в нефтеносных песках [25]. Их молекулярная масса обычно колеблется от 100 до 500 г/моль [26, 27] и может достигать 1200 г/моль [28].

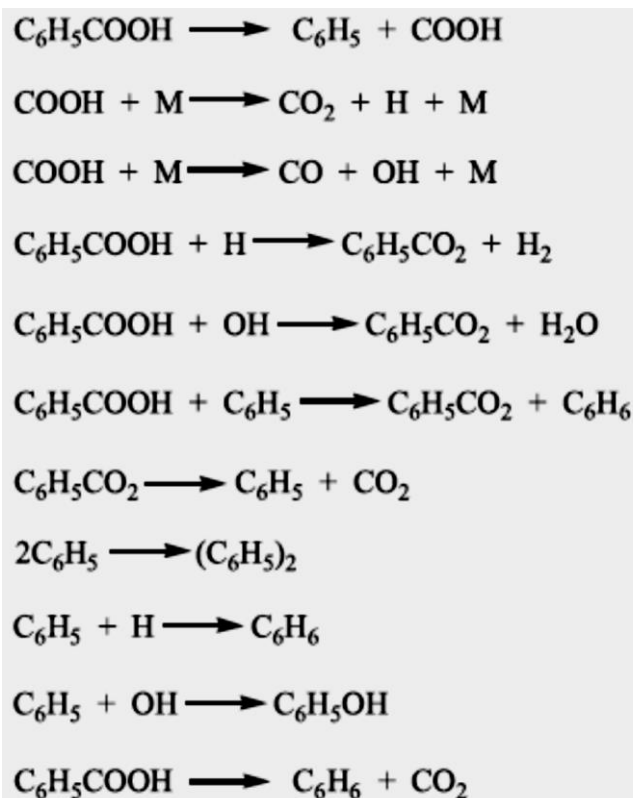
Концентрации и результаты элементного анализа различных образцов
нафтеновых кислот [29]

Источник нафтеновых кислот	Образец	Концентрация, мг/л	Содержание, %масс.				
			C	H	O	N	S
Syncrude	Mildred Lake Settling Basin	44	70,10	8,68	15,98	0,68	3,80
Suncor	West In-Pit	60	68,72	8,70	16,40	0,51	3,38
	Pond 9	20	59,71	6,82	20,44	0,24	1,06
	Pond 2/3	63	71,12	9,13	16,34	0,69	3,85
	Pond 5	38	67,34	8,45	17,68	0,38	2,91
CNRL Albian fresh waters	Tailings ponds	35	69,28	8,32	16,24	0,00	4,30

Термическое разложение нафтеновых кислот происходит с отщеплением карбоксильных групп и образованием оксида углерода, воды и соответствующих углеводородов [30]. Термическая обработка тяжелых нефтей приводит к улучшению их качества: снижению общего кислотного числа, образованию легких углеводородов, снижению плотности, температуры застывания, вязкости, снижению содержания серы и азота [31].

Показано [32, 33, 34], что температура от 300 до 400 °С были эффективны для термического разложения нафтеновых кислот сырой нефти с нефтяных месторождений Ляохэ и Атабаска, продуктами реакции были уксусная, пропановая и масляная кислоты.

В качестве модельного соединения в [35] использовалась бензойная кислота, ее разложение происходило в соответствии со схемами реакций:



Однако следует отметить, что более низкомолекулярные кислоты, образующиеся в процессе термического разложения, приводили к серьезным проблемам с коррозией. Для термического разложения нафтеновых кислот не нужны катализаторы, а достаточно температуры порядка 400 °С, что делает процесс энергетически затратным [36]. Возможным решением может быть использование для интенсификации разложения оксидов основных металлов, например MgO или CaO. Проблемой такого решения может стать образование неразлагающихся и нерастворимых комплексов с основным металлом и его потери [37]. По этой причине чисто термический процесс деструкции может быть использован для подготовки сырья, а для глубокой переработки требуется проведение термического крекинга в присутствии катализатора.

1.1.5 Асфальто-смолистые и металлоорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Несмотря на значительные усилия, прилагаемые исследователями различных лабораторий мира, асфальтены остаются одними из наиболее малоисследованных

объектов тяжелой нефти. Асфальтены считаются наиболее сложными, высокомолекулярными, полярными и сильно ароматичными по своей природе молекулами, присутствующими в нефти. Тем не менее, микроструктура асфальтенового остатка изучена [38, 39, 40], и сообщалось, что в целом это большие полициклические ароматические фрагменты планарной структуры, имеющие высокую молекулярную массу, которые в плоскости могут быть связаны друг с другом, а в объеме могут образовывать многослойные ассоциаты (пачки). Кроме того, некоторые металлопорфирины также связаны с молекулами асфальтенов за счет π - π -электронных взаимодействий, как показано на рис. 1.14

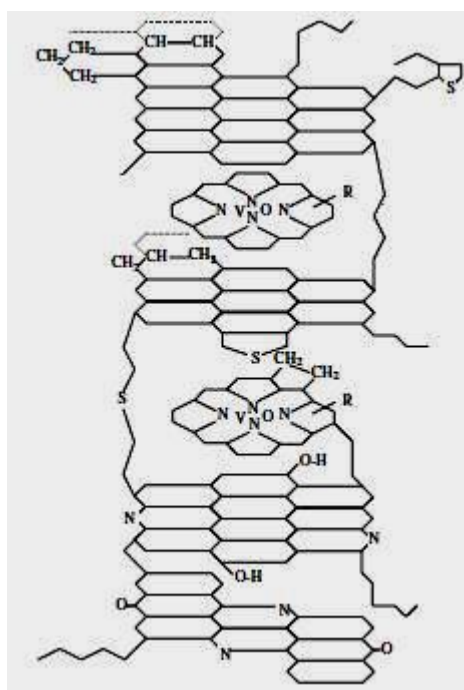


Рис. 1.14. Гипотетическая молекула асфальтена и ее взаимодействие с металлопорфиринами [7]

Металлы, представленные в тяжелой нефти и нефтяных остатках, включают натрий, калий, литий, кальций, стронций, медь, серебро, ванадий, марганец, олово, свинец, кобальт, титан, золото, хром и никель. Металлы обычно представлены в виде нафтенатов и в виде комплексов металлоорганических соединений, таких как металлопорфирины. Металлы в нефти обычно присутствуют в виде двух групп [41]: I. цинк, титан, кальций и магний обычно присутствуют в виде нафтенатов. II. ванадий, медь, никель и часть железа присутствуют в виде маслорастворимых соединений порфиринового типа.

Среди этих металлов наиболее распространенными и нежелательными являются ванадий и никель. В зависимости от происхождения нефти концентрация ванадия варьируется от 0,1 до 1200 млн⁻¹, в то время как содержание никеля обычно варьируется от следовых количеств до 150 млн⁻¹ [42].

Асфальтены представляют собой макромолекулы, содержащие ароматические и нафтеновые ядра, алифатические цепи и гетероатомы, такие как кислород, азот или сера [43]. Асфальтены обычно определяются как нерастворимая фракция в парафиновых углеводородах, например н-гептане, но растворимая в ароматических соединениях, таких как толуол. Даже в низких концентрациях молекула асфальтена склонна к агрегации и осаждению, тем самым приводя к значительным проблемам на разных стадиях нефтепереработки. Полярность молекулы асфальтена обусловлена локальными электронными уровнями в таких атомах, как сера, кислород и азот.

Поскольку асфальтены не кристаллизуются, можно использовать различные методы разделения асфальтенов для исследования их элементного состава [44]. Элементный состав различных асфальтенов описан в литературе [45, 46]. Выявлено, что типично асфальтены состоят из углерода, водорода, кислорода, азота, серы, а также небольшое количество железа, ванадия и никеля в частях на миллион. Содержание углерода и водорода в асфальтенах разных нефтей варьируются в небольшом диапазоне 82 ± 3 % и $8,1 \pm 0,7$ %, соответственно. Можно сделать вывод, что соотношение водород/углерод в различных асфальтенах практически постоянно и составляет $1,15 \pm 0,05$ %. В сравнении, гетероатомы, включая кислород и серу, имеют различные концентрации, в том числе кислорода 0,3–4,9 % и серы 0,3–10,3 %. Однако, содержание азота колеблется в меньшей степени и находится в пределах 0,6–3,3 % [47].

За счет наличия гетероатомов асфальтены способны образовывать связи с активной фазой катализаторов, когда в катализаторе присутствуют переходные металлы (Ni, Co, Mo и т.д.). При этом происходит отравление катализаторов. Кроме того, асфальтены обладают амфифильностью, являясь естественным поверхностно-активным веществом, что существенно влияет на их способность к

самоассоциации (с образованием мицелл) как в растворителях, так и в нефтяных остатках.

Молекулярная структура асфальтенов была предметом многих исследований [48, 49]. В ранних работах доминируют две структуры: «остров» и «архипелаг». Сущность этих двух моделей схожа. Обе состоят из полициклических ароматических конденсированных углеводородных ядер, которые стабилизированы оболочкой из алкильных боковых цепей. Однако в модели архипелага ядро состоит из нескольких ароматических ядер, соединенных алкильными цепями. Хотя «островная» модель считается более адекватной моделью для описания молекулярной структуры асфальтенов, однако модель архипелага по-прежнему признаваема. Позднее предложена «модель Йена» (Yen model) - одна из первых моделей, широко используется для описания строения асфальтенов. Ее модификация до модели «Йена-Маллинза» (Yen-Mullins model) считается одной из наиболее приемлемых молекулярных структур асфальтенов (см. рис. 1.15) [50]. Модель представляет молекулу асфальтенов из нефти как единого и довольно крупного полициклического ароматического углеводорода с периферийными алкильными заместителями. Было предположено, что наноагрегаты асфальтенов могут диспергироваться в нефтях. Наноагрегаты асфальтенов в мазутах состоят из шести молекул асфальтенов, которые образованы единой неупорядоченной стопкой (пачкой) с периферийными алкильными заместителями молекул снаружи. Однако кластеры, выделенные из нестабильных тяжелых нефтей, могут состоять из восьми наноагрегатов [50]. Шулер уточнил модель при использовании первого прямого определения структуры асфальтенов методом атомно-силовой микроскопии [51]. Молекулы асфальтенов в основном состоят из одной полициклической ароматической группы, образованной почти семью кольцами, к которым примыкают линейные или разветвленные углеводородные цепи.

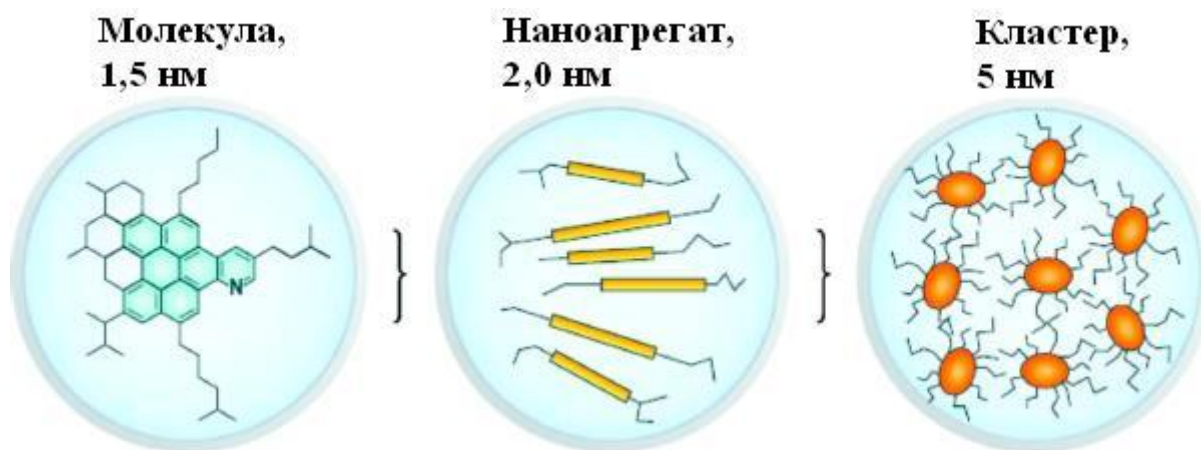


Рис. 1.15. Модель Йена-Маллинса и «островная» структура, как доминирующая архитектура нефтяных асфальтенов

Способность асфальтенов к самоассоциации приводит к интенсивному образованию коксовых отложений при высокой температуре [52]. Кокс представляет собой сажистое углеродистое отложение, нерастворимое в растворителях, обычно откладывается на катализаторах из-за сегрегирования фаз. Его образование обусловлено термическими или даже каталитическими реакциями с участием свободных радикалов, которые приводят к реакциям конденсации и дегидрирования при высоких температурах. Отложение кокса на поверхности катализатора снижает каталитическую активность, закупоривая поры. Важно отметить, что асфальтены растворимы в толуоле, тогда как кокс нерастворим. При термогравиметрическом анализе асфальтены давали 47 %масс. кокса в атмосфере азота, тогда как смолы - только 9 %масс. [53]. Диапазон температур, в которых реагируют смолы, шире, чем у асфальтенов. Асфальтены, образуящиеся таким образом, способствуют образованию свободных радикалов и, как следствие, реакции конденсации происходят при более высоких температурах. Кинетическая модель термодеструкции асфальтенов является моделью первого порядка. Значения энергии активации и предэкспоненциальные множители изменяются по мере срабатывания асфальтенов. Это может означать, что кинетическая модель коксования не всегда может быть удовлетворительно описана степенной функцией.

Термическое разложение смол с целью исследования коксообразования в процессе термического крекинга представляет интерес из-за переходного

положения смол между углеводородами и асфальтенами. Следует отметить, что асфальтены являются первичными продуктами разложения смол, а образование кокса имеет длительный индукционный период, который уменьшается с повышением температуры. Изучение термического крекинга асфальтенов [10] показывает, что в индукционный период коксообразования молекулярная масса асфальтенов не менялась, следовательно коксообразование возможно непосредственно из асфальтенов, а не через ряд промежуточных реакций. Хорошо известно, что наличие соединений металлов в сырье процесса термического крекинга может ускорить образование смол из более легких углеводородов при их радикальной полимеризации в асфальтены. Это обуславливает необходимость учета протекания реакций полимеризации углеводородов, образующихся при первичных реакциях крекинга.

Превращения асфальтенов включают следующий набор реакций (рис. 1.16)



Рис. 1.16. Многомаршрутная последовательность термического разложения асфальтенов [55]

Размеры ассоциатов асфальтенов играют существенную роль в формировании кокса: чем выше молекулярная масса асфальтена, тем больше при термическом воздействии образуется газов и кокса. В процессе термолиза

асфальтены подвергаются dealкилированию с образованием преимущественно метана. Наличие в продуктах реакции CO и CO₂ свидетельствует о наличии в структуре асфальтенов эфирных и карбоксильных связей. Кислород и сера являются наиболее термолабильными гетероэлементами молекул асфальтенов, поскольку, вероятно, расположены на периферических участках ассоциатов. Отщепление азота в составе газов и мальтенов очень низкое [54].

Кинетические модели формирования и частичного удаления кокса, также известные как твердофазные модели были рассмотрены в некоторых исследованиях [56, 57].

В целом механизмы коксообразования классифицируют по трем типам [58, 59]: каталитические механизмы, свободнорадикальные механизмы и механизм конденсации капель/отложения смолы.

Каталитический механизм, приводящий к образованию нитевидного кокса на поверхности сплавов (сталей), содержащих никель и железо в качестве катализатора. Хотя подробно механизм формирования такого кокса до сих пор активно обсуждается, однако очевидно, что речь идет о серии реакций, ведущих к разложению углеводородов, и приводит к образованию атомов углерода на поверхности, за которыми следует дальнейшее осаждение углерода.

Свободнорадикальный механизм включает реакции между твердым коксом и соединениями в паровой фазе, включая свободные радикалы, олефины, ароматические углеводороды и т.д. В связи с быстрым снижением скорости радикального коксообразования с уменьшением температуры, данный вид коксообразования наиболее распространен в змеевиках радиантной камеры печи и трансферных трубопроводах.

Капельным механизмом конденсации описывают коксообразование для тяжелых многоядерных ароматических соединений, которые либо присутствуют в сырье, либо образуются в результате вторичных химических реакций конденсации, как, например, реакции Дильса-Альдера. Конденсация происходит либо непосредственно на стенках оборудования, либо в объемной газовой фазе с

последующим осаждением на стенках. Этот механизм в основном актуален при крекинге тяжелых видов сырья: атмосферных газойлей, гудронов и битумов.

1.2 Межмолекулярный перенос водорода в термических процессах с участием тяжелого нефтяного сырья

Поскольку различные виды тяжелого нефтяного сырья страдают от дефицита водорода и часто имеют высокое содержание серы, азота и кислорода, было предпринято много попыток обеспечить наличие источника водорода внутри реакционной системы. Водород участвует в гидрировании непредельных промежуточных соединений и, как следствие, замедляет реакции полимеризации и гидрокрекинга. Водород атакует свободные радикалы, делая их стабильными. Роль водорода в процессе термического крекинга крайне важна. Однако применение водорода в промышленных масштабах в процессах термолиза ограничено высокой стоимостью оборудования (гидрокрекинг) и жесткими требованиями безопасности.

Технологичным решением может быть использование способности нафтеноароматических соединений отдавать атомы водорода при применении водородо-донорных растворителей [60]. В качестве такого растворителя широко используется тетралин (тетрагидронафталин). Обработка тяжелой нефти в присутствии тетралина обеспечивает большее снижение вязкости, плотности и содержания асфальтенов за счет насыщения свободных радикалов водородом и ингибирования реакций полимеризации. Последний факт подтверждается уменьшением константы скорости реакции термического крекинга в присутствии доноров водорода [61, 62]. Основным ограничением использования тетралина в качестве донора водорода является его труднодоступность и значительная стоимость. Поэтому актуальной задачей является поиск более экономичного альтернативного донора водорода с высоким содержанием нафтено-ароматических соединений.

В [62] авторы показали, что основное отличие превращения тяжелого нефтяного сырья в присутствии катализатора и доноров водорода заключается в разрушении связей C–C, C–N, C–O, C–S и ингибировании реакций полимеризации, увеличивающих образование коксовых отложений. Водород диссоциирует на радикалы и рекомбинирует с радикалами, образовавшимися в процессе термолиза асфальтенов и других компонентов тяжелого нефтяного сырья, препятствует коксообразованию.

Первое систематическое исследование применения воды в качестве источника водорода в каталитическом и некаталитическом акватермолизе провел Al-Muntaser, отслеживая дейтерообмен между D₂O и нефтяным сырьем [63]. Значительное дейтерирование показано для тяжелой нефти, ее фракций (алифатических и ароматических компонентов, фракций смол асфальтенов и ароматических углеводородов. Авторы пришли к выводу, что добавление карбоксилатов никеля в качестве маслорастворимого катализатора приводит к увеличению водородоотдающей способности воды. Авторы [64] изучали полициклические нафтеновые и ароматические соединения, способные к обратимому гидрированию и дегидрированию в реакционной смеси. Они отметили, что такие доноры водорода значительно уменьшают образование кокса в процессе термической обработки мазута. Для оценки способности донации водорода использовались термодинамические и квантовохимические методы исследования в отношении гидрированных производных ароматических соединений: бензола, нафталина, антрацена и фенантрена в зависимости от температуры и давления [65].

Фуджимото изучал гидрогенолиз тиофена с использованием декалина в качестве донора водорода в присутствии углеродных катализаторов [66]. Результаты экспериментов показали связь между степенью дегидрирования декалина и степенью гидрогенолиза тиофена. Авторы пришли к выводу, что декалин может адсорбироваться/десорбироваться на/с поверхности активированного угля. Атомы водорода мигрируют по поверхности углеродного катализатора и реагируют с тиофеном.

Биллмерс [67] исследовал механизм и кинетику переноса водорода между 9,10-дигидроантраценом и замещенным антраценом в интервале температур 498–673 К. Кинетические результаты соответствуют не цепному свободнорадикальному механизму, а схеме реакции - молекулярное диспропорционирование по водороду. Однако именно такие типы реакций являются основным источником свободных радикалов в конденсированной фазе при относительно низких температурах, что позволяет использовать данные соединений в процессах облагораживания тяжелой нефти.

Некоторые исследователи, например [68] изучали влияние муравьиной кислоты на термолиз тяжелой нефти. При этом наблюдалось существенное увеличение содержания парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов при параллельном снижении доли смол и асфальтенов.

Другие исследователи [69] предполагают, что циклогексан более эффективен с точки зрения снижения содержания кокса (45 % против 41,3 % в присутствии донора водорода) за счет ингибирования реакций полимеризации.

Авторами работы [70] показана возможность переноса водорода при использовании в качестве донора изопропанола. Показано, что даже в отсутствие катализатора в продуктах реакции при использовании донора наблюдается уменьшение содержания АСВ, в 4 раза снижается выход асфальтенов и в 3 раза снижается выход смол, при этом содержание твердых продуктов не изменяется. Содержание Н в жидких продуктах увеличивается на 76,67 %.

С точки зрения гетерогенного катализа работа с диспергированными в углеводородной фазе катализаторами достаточно сложна: реагенты либо растворены в жидкой фазе, либо присутствуют в виде мицеллярной твердой фазы, при этом они должны реагировать с газообразным водородом в присутствии катализатора. Роль гидрированных форм ароматических углеводородов состоит в переносе водорода из газообразной фазы в жидкую, например, в превращениях высокомолекулярных соединений. Перенос активированного водорода может происходить так же посредством спилловера, что позволяет стабилизировать продукты реакции, полученные при радикально-термическом распаде [71].

1.3 Катализаторы и добавки, используемые в процессах термического крекинга

С точки зрения возможности переработки тяжелого или остаточного нефтяного сырья крайне интересны процессы, реализуемые в сларри-реакторах, которые позволяют реализовать эффективный тепло- и массообмен между реагирующими фазами и катализатором. В этом отношении данные реакторы не нуждаются в сложной обвязке и потенциально будут играть ключевую роль в повышении эффективности переработки тяжелых видов сырья. Для данных видов реакторов существует два критичных момента, связанных напрямую с используемыми катализаторами: во-первых, перемещение потока катализатора должно иметь минимальную стоимость, во-вторых, образующиеся продукты должны легко отделяться от каталитической фазы, либо быть дешевыми и не влиять на показатели качества готового продукта (в этом случае остатки катализатора могут сохраняться в готовом продукте). Эта особенность является решающей для всей концепции любого сларри-процесса с участием диспергированного катализатора и будет определять основные характеристики используемых катализаторов: высокую активность и низкую концентрацию циркулирующей каталитической фазы. В связи с переработкой тяжелых видов нефтяного сырья и неполными регенерацией или отделением катализатора, другим желательным свойством является низкая стоимость основного материала и процесса изготовления дисперсных каталитических систем.

Специфика дисперсных катализаторов заключается в том, что генезис активной фазы, ее химическое состояние, дисперсность, активность, устойчивость всецело диктуются процессом взаимодействия с сырьем. Исходя из этого положения, можно отметить следующие критерии выбора подходящего дисперсного катализатора:

- катализатор должен обладать гидрирующей функцией;
- активная фаза должна быть стабильной в присутствии сероводорода и/или водорода;

- катализатор должен обладать высокой активностью;
- катализатор должен обладать низкой склонностью к агломерации, спеканию или осаждению;
- катализатор должен быть дешевым;
- катализатор должен легко отделяться от продуктов, либо вообще не требовать регенерации.

Катализаторы гидрирования, в основном, являются переходными металлами или их соединениями. Поскольку тяжелая нефть и/или нефтяные остатки содержат сераорганические соединения, то стабильная форма активной фазы будет иметь серу в своей структуре (сульфидная фаза). Комплексная оценка активности катализаторов на основе сульфидов переходных металлов выполнена Lacroix [72]. Авторы приготовили сульфидные материалы с высокой удельной поверхностью без носителя. Активность катализаторов определена в гидрировании бифенила и гидродесульфуризации дибензотиофена. Отсутствие носителя позволяет авторам оценить внутреннюю активность активной фазы и связать ее с площадью поверхности. Ранжирование на основе активности, выраженной в молях в единицу время на квадратный метр сульфида представлено на рис. 1.17-1.18 [71].

Неудивительно, что благородные металлы и обычно используемые сульфиды металлов (Mo, W) относятся к наиболее активным. Первая классификация важна для обычных реакторов со стационарным слоем катализатора, катализатор рассматривается как высокотехнологичный инструмент, а не расходный материал. Ситуация с диспергированными катализаторами совсем другая, так как они считаются одноразовыми. Для этого случая Fe - лучший выбор, в отличие от благородных металлов, чрезмерная стоимость которых сводит на нет их значительную активность. Помимо сульфида железа внимания заслуживают сульфиды вольфрама, марганца и ванадия. Хром априори будет иметь проблемы с утилизацией. Возможно так же использование молибдена, который является стандартным материалом активной фазы для катализаторов гидроочистки. Предварительный выбор предшественников активной фазы должен так же

учитывать: доступность прекурсора, растворимость в масляной фазе, простоту утилизации, склонность к агрегированию.

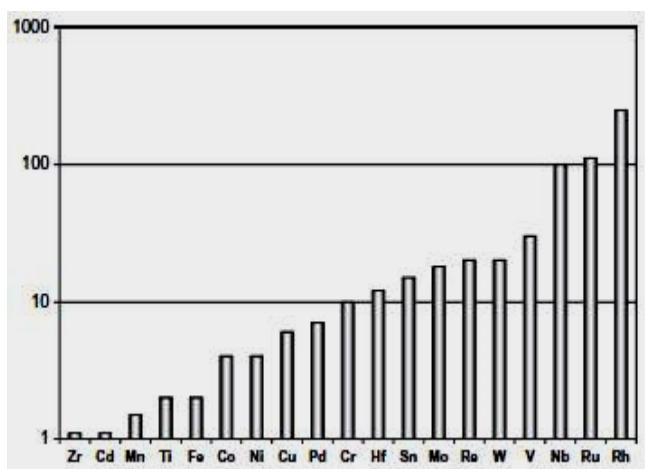


Рис. 1.17. Удельная активность сульфидов переходных металлов (на квадратный метр поверхности)

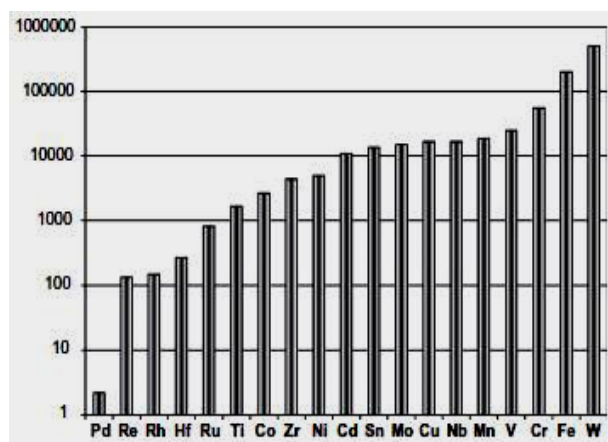


Рис. 1.18. Удельная активность сульфидов переходных металлов (на стоимость активного металла)

Полученные твердые катализаторы должны иметь большую площадь поверхности и соответствующую пористую структуру, т.е. реагенты должны иметь доступ ко всей поверхности твердого тела. Учитывая наличие высокомолекулярных соединений асфальтенов в нефтяных остатках, это условие едва ли достижимо для пористых твердых тел. Таким образом, полная доступность активной поверхности возможна только в том случае, если она вся представлена внешней поверхностью. Следовательно, методы получения диспергированных катализаторов должны быть направлены на создание твердых тел в виде небольших непористых частиц, способных формировать большую внешнюю поверхность для взаимодействия с реагентами и водородом. Оценку требуемого размера частиц можно получить с помощью соотношения поверхности частиц к их массе. Так, чтобы частицы имели площадь поверхности $100 \text{ м}^2/\text{г}$, нужно чтобы они имели размер порядка 10 нм [71]. Это значение является ориентировочным, но оно определяет уровень размеров и позволяет определить методы получения частиц с заданными размерами.

Катализаторы для термолиза (акватермолиза) тяжелых нефтей, битумов и нефтяных остатков можно систематизировать следующим образом:

- гетерогенные катализаторы: минералы и цеолиты, твердые суперкислоты (нерастворимые, нанесенные или привитые), дисперсные наночастицы;
- псевдогомогенные катализаторы: водорастворимые соединения (соли), маслорастворимые соединения (соли), амфифильные соединения (соли).

Первая группа предполагает диспергирование твердого (массивного) нерастворимого вещества в объеме реакционной среды с образованием суспензии, вторая группа предполагает получение катализатора *in-situ* из растворимого предшественника катализатора, т.е. очень высокую дисперсность частиц. Во втором случае образующие вещества (как правило, сульфиды переходных металлов) не являются истинно растворимыми в нефтяной системе веществами, но обладают крайне высокой дисперсностью, поэтому речь идет о псевдогомогенном катализе.

Ниже в табл. 1.4. представлены обобщенные данные по катализаторам, использованным для термодеструкции тяжелых нефтей. Представлены условия и результаты испытаний. В большинстве случаев эксперименты проводятся путем имитации в реакторе условий залегания нефти: содержания нефти, воды и катализатора при различных температурах реакции, давлении и продолжительности процесса. Снижение вязкости оценивалось по результатам испытаний в реакторе.

1.3.1 Гетерогенные катализаторы

Шен с сотрудниками [111] представили процесс термодеструкции шлама путем введения в систему предварительно полученной золы от сжигания небольшого количества шлама. Использование золы позволило увеличить выход легких продуктов. Дополнительно проанализировали и сравнили характеристики пяти различных катализаторов, а именно золу шлама нефтяного месторождения, золу шлама нефтяного резервуара, активированный оксид алюминия, природный

Таблица 1.4

Катализаторы и полученные результаты в процессе деструкции тяжелых нефтей [73]

Катализатор	Образец	Условия процесса				Снижение, %отн.			Ссылка
		Темпе- ратура, °С	Давление	Продол- житель- ность	Донор водорода, разбавитель	вязко- сти	содержания серы	содержа- ния ас- фальтенов	
Сульфат Ni(II)	Битум, Eastern Venezuela	240	2.4 кПа	30 минут	-	90,0	-	-	[74]
Соли VO(II)	Тетрагидроти офен, тиофен	240	-	28 дней	-	-	46,0	-	[75]
Сульфат Al(III)	Тетрагидроти офен, тиофен	240	3.4 МПа	28 дней	-	-	64,0 (по тетрагидро- тиофену), 55,0 (по тиофену)	-	[76]
Сульфат Cr(III)		62,0 (по тетрагидротиофе ну), 59,0 (по тиофену)							
Хлорид Pt(IV)	Тетрагидроти офен, тиофен	200	-	7 дней	-	-	40,0 (по тиофену)	-	[77]

Продолжение табл. 1.4

Катализатор	Образец	Условия процесса				Снижение, %отн.			Ссылка
		Температура, °С	Давление	Продолжительность	Донор водорода, разбавитель	вязкости	содержания серы	содержания асфальтенов	
		240					56,0 (по тетрагидротиофену)		
Хлорид Ru(III)	Битум Peace River	415	-	3 часа	-	98,6	36,1	45,2	[78]
	Битум Cold Lake					99,2	31,8	29,2	
Соль Fe(II)	СТН Liaohe	240	10-25 МПа	72 часа	тетралин	87,0	66,7	46,2	[79]
Смесь солей VO(II), Ni(II) и Fe(III)	СТН Liaohe	240	-	24 часа	тетралин	82,6	-	23,5	[80]
Сульфат Ni(II)	СТН Shengli Shanjiassi	250	-	24 часа	тетралин	72,5	62,0	44,0	[81]
					дигидроантрацен	62,6	55,4	39,0	
Олеат Mo	ТН Liaohe	240	-	24 часа	-	93,2	66,7	30,4	[82]
Олеаты Ni(II) и Co(II)	ТН Liaohe	180	-	24 часа	толуол	93,6	87,5	55,1	[83]
Нафтенат Fe(III)	ТН Shengli	340	15 МПа	1 неделя	тетралин	71,6	42,7	44,6	[84]
Органическая соль Ni(II)	ТН	280	8-10 МПа	24 часа	муравьиная кислота	87,0	86,9	58,9	[68]
Органическая соль Co(II)	ТН Liaohe	280	8-10 МПа	24 часа	формамид	89,5	87,7	63,6	[85]
Ароматические сульфонаты Fe	СТН EX35	200	6-7 МПа	24 часа	-	90,7	-	23,4	[86]
Катализатор Gemini	ТН Fengcheng DF2005	350	6-7 МПа	1 час	-	99,3	-	55,5	[87]

Продолжение табл. 1.4

Катализатор	Образец	Условия процесса				Снижение, %отн.			Ссылка
		Температура, °С	Давление	Продолжительность	Донор водорода, разбавитель	вязкости	содержания серы	содержания асфальтенов	
Алкильные эфиры сульфоната Cu	CTH Shengli	240	-	24 часа	формиаты	90,7	-	26,2	[88]
Ароматические сульфонаты Fe	CTH DF32005	200	-	24 часа	-	95,6	-	6,3	[89]
Ароматические сульфонаты Mo						99,3		8,3	
Ароматические сульфонаты Mo	CTH Shengli	200	-	24 часа	-	97,2	48,6	7,7	[90]
Ароматические сульфонаты Ni	TH Shengli San56-13-19	200	-	24 часа	-	9,3	64,7	43,5	[91]
Ароматические сульфонаты Cu	CTH Shengli	280	-	24 часа	-	95,5	-	37,3	[92]
Додецилбензолсульфонат Fe	TH Egyptian	250	-	24 часа	-	79,0	15,5	27,3	[93]
Додецилбензолсульфонат Ni		300				73,0	18,5	25,4	
Додецилбензолсульфонат Fe	TH Shengli	250	7-8 МПа	24 часа	-	45,3	-	1,8	[94]
Додецилбензолсульфонат Ni						48,5		11,4	
Минералы	TH	240	-	48 часов	-	36,9	-	8,8	[95]
Природный цеолит месторождения Bogor	TH	200	-	6 часов	-	68,5	-	-	[96]
Наночастицы соли ГПК структуры Кегина (K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀)	CTH Zhen411	280	-	24 часа	-	92,3	-	24,3	[97]
	CTH G540					90,0		6,6	

Продолжение табл. 1.4

Катализатор	Образец	Условия процесса				Снижение, %отн.			Ссылка
		Температура, °С	Давление	Продолжительность	Донор водорода, разбавитель	вязкости	содержания серы	содержания асфальтенов	
Соль Ni^{2+} на сульфатированном оксиде циркония	ТН Shengli	240	3-4 МПа	24 часа	-	57,7	7,1	95,5	[98]
Соль Sn^{2+} на сульфатированном оксиде циркония						48,9	1,1	4,0	
WO_3/ZrO_2	ТН Liaohe	220	2 МПа	6 часов	-	82,2	22,2	22,2	[99]
Ультрадиспергированный Мо	ТН Liaohe Shuguang	280	8-10 МПа	24 часа	формамид	94,1	66,7	55,2	[100]
Диспергированный катализатор на основе Fe	СТН Hamasa	410-420	11 МПа	1 час	метан	99,7	14,2	-	[101]
					водород	99,8	22,0		
Нанокатализатор на основе Ni	СТН Liaohe	280	6,4 МПа	24 часа	-	98,3	-	15,3	[102]
Нанокатализатор на основе Ni	ТН Shengli San56-13-19	200	-	-	-	90,4	73,4	34,9	[103]
Ультрадиспергированный нанокатализатор на основе Ni	Остаток вакуумной перегонки и вакуумный газойль нефти Athabasca	370	110 бар (11 МПа)	24 часа	водород	-	20,6	43,8	[104]
Наночастицы Ni	Битум Athabasca	240	-	12 часов	декалин	81,0	-	-	[105]

Продолжение табл. 1.4

Катализатор	Образец	Условия процесса				Снижение, %отн.			Ссылка
		Температура, °С	Давление	Продолжительность	Донор водорода, разбавитель	вязкости	содержания серы	содержания асфальтенов	
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	CTH Orinoco Basin	280-315	1600 psi (11 МПа)	24 часа	тетралин	-	28,0	31,0	[106]
Субмикронный катализатор NiWMo	Битум Athabasca	320-380	3,45 МПа	3-70 часов	-	99,2	37,5	-	[107]
Ультрадиспергированные наночастицы NiWMo	Битум Athabasca	340	3,5 МПа	48 часов	-	42,8	-	-	[108]
Ультрадиспергированные наночастицы NiWMo	Битум Athabasca	320-340	3,5 МПа	140 часов	водород	23,2	35,3	-	[109]
Fe-Ni/SiO ₂	CTH Shengli	150	-	48 часов	-	77,2	-	-	[110]

цеолит и молекулярное сито ZSM-5, в процессе термодеструкции. Экспериментальные данные показали, что каталитический эффект золы шлама был лучшим, что в первую очередь связано с тем, что зола содержит в качестве активных компонентов дисперсные серу и железо. Было обнаружено, что катализаторы оказывают существенное влияние на фракционный состав продуктов реакции. Доломитовый катализатор был активен в реакциях дегидрирования и полимеризации нефтяных углеводородов.

С ужесточением требований экологической защиты и непрерывным развитием зеленой экономики, исследователи начали изучать использование биомассы и других органических отходов в качестве катализаторов, а также провели совместную переработку нефтешлама и биомассы. Например, Ни с сотрудниками [112] и Lin [113] соответственно изучали совместный термический крекинг древесной стружки, рисовой шелухи и нефтешлама. Результаты показали синергетический эффект между биомассой и нефтешламом при совместной переработке. Показано, что этот синергетический эффект возник в результате катализа щелочными металлами золы биомассы, что способствовало протеканию вторичных реакций крекинга.

Катализаторы на основе продуктов озоления угля. Использование угольных зол в каталитических процессах было начато с целью сокращения потребления материалов, которые имеют ограниченные запасы и/или которые являются дорогостоящими в производстве. Обычно носители катализатора включают ряд оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и MgO [114]. Учитывая, что золы в основном состоят из Al_2O_3 и SiO_2 , то они обладают желательными свойствами, такими как термическая стабильность, для использования в качестве носителя. В состав зол могут, по данным РФА, входить кварц, муллит, гематит, магнетит, известь, кальцит, ангидрит, элестадит, анатаз, анортит, портландит, волластонит, периклаз, доломит, геленит, геотит, ортоклаз, шпинель, гипс, ярозит, стильбит, диопсид, этtringит, плагиоклаз, геленит, бассанит, гипс, слюда [115, 116, 117]. Однако, для большинства образцов золы типичными являются кварц, муллит и гематит.

1.3.2 Псевдогомогенные катализаторы

Для водорастворимых, маслорастворимых и амфифильных катализаторов существует то преимущество, что за счет равномерного распределения в объеме нефтяной системы обеспечивается достаточно большая поверхность контакта между катализаторами и реагентами. Rivas [74] исследовал влияние сульфата никеля Ni(II) на битум в условиях акватермолиза, показано снижение вязкости на 90%. Позже Clark [75, 76, 77] дополнительно подтвердили этот эффект, систематически изучая ряд водорастворимых солей Al (III), Sc (III), VO (II), Cr (III), Ni (II), Cu (II), металлы группы VIIIВ: Fe (II), Co (II), Ni (II), Rh (III), Os (III), Ir (III), Ru (III), Pt (II) и Pt (IV). Он пришел к выводу что данные элементы очень реакционноспособны в акватермолизе тиофена и тетрагидротиофена - двух типичных модельных сероорганических соединений. Кроме того, Pt (IV) является наиболее активным металлом группы VIIIВ в реакциях снижения содержания серы в опытах с тиофеном и тетрагидротиофеном соответственно. Предполагается, что электронная конфигурация, особенно d-орбиталь, должна отвечать за образование координационно ненасыщенного центра, на котором и происходит отщепление серы. Однако следует отметить образование интермедиатов, склонных к полимеризации в отсутствии внешнего источника водорода для их гидрирования [78]. Логично, что другие авторы, например, Zhong [79] исследовали влияние донора водорода на каталитическую активность. С добавлением тетралина в качестве донора водорода, снижение вязкости, при прочих равных условиях, увеличивается в 1,5 раза. Ovalles [118] обнаружил, что прямое использование метана в качестве источника водорода улучшает удаление серы из сверхтяжелой нефти. Важность использования доноров водорода также отмечают и другие исследователи [80, 81, 119]. Более того, группа Chen [120] пришла к выводу, что разные ионы металлов играют свою роль в катализе: катализатор на основе Fe³⁺ преимущественно участвовал реакциях смол, а катализатор на основе ионов Cu²⁺ - в реакциях асфальтенов.

Катализаторы на основе железа и рутения хорошо известны для процессов парового риформинга [78, 121]. Кроме того, они ускоряют процессы десульфуризации [122, 123].

Исследования водорастворимых солей переходных металлов (FeSO_4 , RuCl_3 , NiSO_4 , VO_2 и др.) проведены в [124]. Водорастворимые соли переходных металлов являются предшественниками катализаторов ускоряющих крекинг серосодержащих компонентов тяжелой нефти с образованием алканов, углекислого газа, водорода и сероводорода, что приводит к снижению вязкости тяжелой нефти. Контакт поверхности формируемых катализаторов с масляной фазой является ключевым моментом для обеспечения высокой эффективности работы катализатора. Как следствие интенсивно исследуются образцы, которые могут быть распределены по поверхности раздела фаз системы нефть-вода

Несмотря на положительные результаты использования предшественников неорганических катализаторов, описанные во многих работах, применение таких прекурсоров в промышленных масштабах нерационально из-за их нерастворимости в углеводородах. В этой связи значительное количество исследований посвящено применению маслорастворимых прекурсоров катализаторов.

Маслорастворимые катализаторы. Ограничением водорастворимых катализаторов является невозможность эффективного смешения с нефтяной фазой кроме как в составе эмульсий «вода в масле». Как следствие очередным этапом развития технологии предшественников дисперсных катализаторов термодеструкции стало использование маслорастворимых катализаторов.

Существуют металлоорганические соединения переходных металлов (Mo , Co , Ni , V , Fe и др.) или их комплексы [47, 125, 126], из которых непосредственно в реакционной среде при нагреве и наличии сероводорода могут быть сформированы катализаторы. Показано, что формирование сульфидов металлов протекает при взаимодействии оксида металла с сероводородом, а не с элементной серой [127]. Сероводород так же участвует в реакциях диспропорционирования с переносом водорода.

Особенностью формируемых дисперсных сульфидов является способность стабилизации их состояния тяжелой частью нефти. Например, частицы или молекулы полярных (гидрофильных) сульфидных катализаторов связаны с гидрофильными ассоциатами смол и асфальтенов нефти за счет значительного количества кислородсодержащих, серосодержащих и азотсодержащих функциональных групп.

В работе [128] были синтезированы сферические полимерные щеточные нанокатализаторы, в которых нано-TiO₂ является ядром, а катионы никеля, содержащие поли(винилимидазольный) фрагмент, представляют собой объемные полимерные «щеточки».

В исследовании [129] группа ученых синтезировала MoWNi-сульфиды в реакционной среде путем термического разложения металлоорганического прекурсора на основе полимера полималеиновых ангидридов.

Петрухиной получены сульфидные никель-молибденовые катализаторы разложением водорастворимых биметаллических предшественников (комплексы с лимонной, щавелевой, янтарной, глутаровой и винной кислотами) [130]. Выявлено, что через 1 ч работы активность катализатора в реакциях гидрирования и гидрообессеривание дибензотиофеновых фрагментов увеличилась, что может свидетельствовать о глубоком протекании процесса сульфидирования предшественника катализатора.

Эффективная работа катализатора связана со значительной площадью поверхности наночастиц MoS₂ в отличие от других наноструктурированных форм. Это подтверждают результаты, опубликованные в работе [131], где частицы MoS₂ диаметром 20–70 нм формировались из предшественника эмульсионного катализатора (ПМА) в условиях гидроконверсии. Кроме того, катализатор положительно влияет на кинетические характеристики процессов гидроконверсии парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов.

Продукты гидрокрекинга имеют наименьшее содержание ароматических соединений в присутствии наночастицы MoS₂ [132]. Другим примером влияния размера катализатора на его активность является исследование канадских ученых

[133]. Авторы показали, что наночастицы MoS_2 размером 13 нм в 2 раза лучше по активности в десульфуризации вакуумного газойля в отличие от катализатора с размером частиц 10000 нм.

В [134] сульфидные катализаторы Ni-W для гидрогенизации ароматических углеводородов *in-situ* в сырой нефти получали разложением маслорастворимого гексакарбонила вольфрама, в качестве источника никеля использовалась маслорастворимая соль $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NiO}_4$. Катализатор Ni/W/S показал высокую эффективность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов при гидрооблагораживании нефти с высоким содержанием серы при температуре 350 °С и давлении водорода 5,0 МПа.

Wen с сотрудниками [82] синтезировал олеат молибдена в качестве маслорастворимого катализатора и экспериментально показал, что при концентрации 0,5 %масс. катализатора снижение вязкости тяжелой нефти может достигать 90 %. Кроме того, этот катализатор показал свою эффективность для снижения вязкости при полевых испытаниях на месторождении Ляохэ в Китае. Zhao [83] исследовал олеаты Ni(II) и Co(II) в присутствии нефтяного сульфоната в качестве эмульгатора и толуола в качестве разбавителя. Они продемонстрировали, что термическая стабильность, а также его эффективность в отношении понижения вязкости выше, чем у водорастворимых катализаторов. При содержании 0,4 %масс. катализатор снижал вязкость на 90 % при 180 °С, а содержание серы уменьшалось на 87,5 %.

В работе [126] представлены результаты исследования стеаратов Fe, Co, Ni. Показано, что при 250 и 300 °С происходит формирование этих катализаторов из маслорастворимых предшественников. В состав полученных нанокатализаторов входят комплексы на основе металлов, оксидов, сульфидов и иногда чистый металл. Стеарат никеля продемонстрировал наибольшую каталитическую активность.

Исследованные катализаторы на основе нафтенатов Ni(II) и Fe(II) [84, 135], органических солей Ni(II) и Co(II) [68, 85, 136, 137] и трис(ацетилацетоната) Fe(III) [138] в присутствии различных доноров водорода (тетралина, формамида и

муравьиной кислоты) также показали хорошие результаты в снижении вязкости тяжелой нефти. Считается, что маслорастворимые катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность, чем водорастворимые катализаторы [135].

Амфифильные катализаторы. Хотя маслорастворимые катализаторы продемонстрировали заметную активность благодаря лучшему контакту с нефтяной фазой, однако они по-прежнему страдают проблемой отделения катализатора от масляной фазы, что приводит к недостаточному использованию каталитической активности металлов. Решением данной проблемы может быть использование амфифильных катализаторов, сочетающих предложенные преимущества водорастворимых и маслорастворимых образцов. Группа Chen [86] разработала катализатор на основе ароматического сульфоната железа, представляющего собой активный катион металла и амфифильный анион. Этот амфифильный анион улучшал дисперсию катионов в масле и помогал катализатору оставаться стабильным на границе раздела фаз вода-нефть. Достигнуто снижение вязкости на 90,7 % при 200 °С, полевые испытания также показали значительное улучшение вязкости. Эта же группа [87] также синтезировала новый тип катализатора Gemini с переходным металлом в качестве активного центра и поверхностно-активным веществом Gemini в качестве лиганда. Образец продемонстрировал снижение вязкости нефти более чем на 90 % как в лабораторных, так и в полевых испытаниях при относительно низкой температуре 170 °С. Chao [88] комбинацией донора водорода и активного катализатора на основе алкильного эфира сульфоната меди в качестве бифункционального катализатора добился снижения вязкости на 90,7 % через 24 часа с использованием 0,3 %масс. катализатора при 240 °С. Этот экологически чистый катализатор может быть перспективным для использования в полевых условиях. Были так же исследованы несколько хелатов [89, 90, 91, 92, 139], додецилбензолсульфонаты металлов [93, 94], которые показали хорошие результаты. Однако требуется разработка еще более активных катализаторов для проведения реакции в умеренных условиях.

Минералы, цеолиты и твердые суперкислоты. Еще один важный тип катализаторов - гетерогенные, включающие минералы и цеолиты, твердые суперкислоты и диспергированные наночастицы. Ученые всегда рассматривали горные породы как эффективный, экологически чистый и природный катализатор для многих химических процессов. В частности, роль минералов горных пород в термодеструкции нефти была установлена одним из первых исследований Нуне и его коллег [140]. Добрынкин [141] исследовал эффективность каталитических систем на основе оксида железа и неорганической матрицы пород-коллекторов, таких как базальт, песчаники и глины в реакциях разложения аммиачной селитры, окисления метана и гидрокрекинга асфальтенов. Каталитические системы состояли из оксида железа, закрепленного на матрицах путем согидролиза карбамида и хлорида железа в гидротермальных условиях $T = 433-473$ К и $P = 0,6-1,6$ МПа. Авторы показали эффективность такого катализатора в процессе гидрокрекинга асфальтенов, изучена каталитическая роль породообразующих минералов в трансформации образцов тяжелой Ашальчинской нефти [142]. Каюкова провела термообработку образцов тяжелой нефти различного химического состава (Екатериновская нефть (Б2), и Олимпиадовская нефть (А1)) в присутствии каолина (с содержанием монтмориллонита 44 %) и катализаторов на основе карбоксилатов переходных металлов (Fe, Co, Cu). Высокомолекулярные компоненты нафтеновых и ароматических масел, соответствующих типу Б2, выявили более высокую адсорбционную способность к породам по сравнению с нефтью типа А1 [143]. Хонг-Фу и его коллеги изучали синергетические эффекты таких минералов, как монтмориллонит, каолинит, кварц, кальцит и др. в реакциях термолиза асфальтенов различных тяжелых нефтей [144].

Каталитические свойства минералов на основе глиен обсуждались в [95]. Минерал – идеальный катализатор из-за его естественного содержания в пласте. Эта концепция была впервые предложена Monin и Audibert [145], которые обнаружили, что семь различных типов минералов вели себя одинаково, способствуя реакции крекинга тяжелой нефти. Fan [95, 144] и Ovalles [119] дополнительно наблюдали синергетический эффект минералов и пара в

акватермолизе тяжелых нефтей. Природные цеолиты являются дешевыми и доступными полезными ископаемыми. В результате активации обладают определенной кислотностью, способны в значительной степени снижать вязкость тяжелой нефти. Junaid [146] путем изучения шабазитов и клиноптилолитов в качестве катализаторов пришел к выводу, что природный цеолит был эффективен в удалении гетероатомов. Исследователи [96, 146, 147, 148] показали, что цеолит является источником протонов водорода, необходимых для реакции крекинга по ионному механизму в отличие от свободнорадикального механизма термического крекинга. Аналогичные свойства проявляли твердые суперкислоты: HF, BF₃ [149], K₃PMo₁₂O₄₀ и H₃PMo₁₂O₄₀ [97, 150], нанесенные WO₃, соли Ni²⁺ или Sn²⁺ на сульфатированный оксид циркония [98, 99]. Хотя перечисленные катализаторы показали удовлетворительные результаты по деструкции тяжелой нефти и битума, однако остаются вопросы, касающиеся утилизации, дезактивации и применимости в промышленности.

Металлические наночастицы. Существует ряд работ по применению различных переходных металлов и оксидов, таких как Mo [100, 151], Fe [101, 152, 153], Ni [102, 103, 104, 154, 155, 156], Cu [105, 157], Fe₂O₃ [106, 158, 159, 160], CuO [152, 161] и их сплавов [107, 108, 109, 110, 162, 163] в качестве катализаторов деструкции тяжелых нефтей на заводах.

Более широко применяемыми катализаторами являются наночастицы на основе оксидов, сульфидов, карбидов и фосфидов переходных металлов [164, 165, 166]. Основные преимущества наночастиц по сравнению с традиционными катализаторами заключаются в их огромной площади поверхности в отсутствие пористой структуры, которая может быть заблокирована коксоподобными соединениями. Авторы [167] изучали состав углеводородов и гетероатомных соединений после крекинга нефтяной фракции в присутствии и в отсутствие системы «карбид вольфрама-никель-хром» в реакторе высокого давления при 500 °С в течение 30 мин. Добавление катализаторов способствовало реакциям деструктивного гидрирования тяжелых молекул. При этом содержания низкомолекулярных n-алканов (C₉–C₁₇) и алкилбензолов (C₉–C₁₀) в продуктах

реакции повышались при каталитической обработке. В продуктах реакции обнаружены алкил- и нафтензамещенные ароматические углеводороды, нафталин, фенантрен, арены, тиофены.

Другие авторы [168] синтезировали и охарактеризовали La, W, Ni, Co, Mo и Zn катализаторы на MCM-41/ γ -Al₂O₃ носителе. В результате показано, что 10 % La/MCM-41/-Al₂O₃ катализатор снижает содержание сероорганических соединений в продуктах крекинга вакуумного газойля на 40 %. Кадиевой получены наночастицы оксидов молибдена из «обратной» эмульсии водного раствора парамолибдата аммония в пентадекане в присутствии ПАВ. Были оценены характеристики дисперсной фазы, установлены факторы, влияющие на них (концентрация металла, температура обработки, содержание воды и ПАВ) [169].

В работе [85] показано влияние маслорастворимой соли кобальта и формамида в качестве донора водорода на акватермолиз тяжелой нефти в условиях реактора высокого давления. Авторы показывают, что данный катализатор в сочетании с донором водорода существенно влияет на вязкость тяжелой нефти, групповой и компонентный состав тяжелой нефти. Обнаружены структурные изменения тяжелой нефти под влиянием каталитического комплекса: снижение содержания смол и асфальтенов, увеличение доли насыщенных и ароматических углеводородов.

Среди различных синтетических подходов для приготовления металлических наночастиц в фазе тяжелой нефти широко применяется микроэмульсионный метод (микроэмульсия «вода в масле»). Микроэмульсию готовят путем смешивания водного раствора, содержащего соответствующие соли-предшественники металла, масла (например, вакуумного газойля) и эмульгирующего агента (ПАВ). Затем добавляют другой раствор, содержащий осаждающий агент или восстановитель. Данный раствор добавляется для активации зародышеобразования и роста наночастиц, которые существуют внутри отдельных капель воды, покрытых эмульгатором и устойчиво суспендированы в масляной фазе. В качестве носителя может быть введен поверхностно-модифицированный кремнезем [106, 110, 153].

Сарек [170] сообщил о комплексном исследовании по приготовлению наночастиц в микроэмульсиях вода в масле, имеющих в своем составе Fe, Pt, Ni, Au, Cd, Pd, Ag и Cu. Thompson выполнил работу по изучению эффективности наночастиц Mo в реакциях облагораживания битума Атабаска [171].

Li [102] приготовил микроэмульсию нано-никеля и применил ее в акватермолизе сверхтяжелой нефти. Исследование доказало, что Ni способствовал висбрекингу, удалению серы и конверсии асфальтенов, синергетические эффекты облагораживания, эмульгирования и разбавления привели к снижению вязкости на 98,9 %. Hashemi [108, 109, 163] сообщил об использовании микроэмульсий, содержащих коллоидные наночастицы триметаллических соединений (W, Ni и Mo), как катализаторов деструкции битума. Чтобы прояснить основной механизм превращений, Babadagli [152] и группа Ovalles [106] исследовали влияние типа металлических наночастиц, их размера и концентрации на каталитическую активность. Они оба признали, что эти параметры очень важны и должны быть оптимизированы для достижения более высокой активности и теплопроводности металлических наночастиц. Соответственно, можно предположить, что использование наночастиц является новым и перспективным методом при условии удешевления процедур приготовления эмульсий.

В последние годы наблюдается значительный интерес к композитным катализаторам, приготовленным из смеси маслорастворимых прекурсоров на основе двух или трех солей металлов, например, железа, никеля и меди [172]. Полученный композит представляет собой не только ферритовую шпинель MFe_2O_4 (где $M = Ni$ или Cu), но и также отдельные оксиды. В случае катализатора на основе никеля образуются три фазы: магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$, ферритовая шпинель $NiFe_2O_4$ и оксид никеля. $Cu(OH)_2$ использовали для получения CuO в процессе акватермолиза [173]. Мухаматдинов и его сотрудники исследовали наноразмерный магнетит в процессе акватермолиза ашальчинской тяжелой нефти (Татарстан, Россия) [174]. Добавление катализатора привело к снижению содержания смол и асфальтенов.

Исследования по применению ионных жидкостей для модифицирования наночастиц очень ограничены. В работе [175] получены магнитные многослойные

углеродные нанотрубки ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{МУНТ}$), модифицированные 1-этил-3-(3-формил-4-гидроксибензил)-1Н-имидазол-3-ийацетат. Данный катализатор показал высокую эффективность при каталитическом акватермолизе тяжелой битумной нефти.

Состав магнетита тщательно изучен с помощью мессбауэровской спектроскопии в [176]. Маслорастворимый катализатор на основе железа интенсифицирует деструктивные процессы в нефтенасыщенных породах.

Катализаторы на основе Ni, W, Mo и C различной дисперсности, полученные механическим измельчением, изучали в [177]. Однако существенным ограничением для промышленного применения данного метода является высокая энергоемкость процесса дезинтегрирования.

Как следует из представленного обзора использованных катализаторов, водорастворимые катализаторы имеют недостаточный контакт с масляной фазой, тогда как маслорастворимые катализаторы создают проблему быстрого отделения (сегрегации) катализатора. Каталитическая активность большинства полезных ископаемых недостаточна или даже ничтожно мала, а их введение практически затруднено. Таким образом, по-прежнему актуальны исследования новых катализаторов термодеструкции нефтяного сырья.

1.4 Способы создания и введения катализаторов и добавок в сырье термических процессов

В целом синтетические подходы можно разделить на нисходящие и восходящие методы. Методы «сверху-вниз» обычно реализуются физической дезинтеграцией сыпучих материалов до уровня наноразмеров, например размалыванием, шлифованием. Методы «снизу-вверх» включают начальные химические реакции молекулярных или атомных предшественников, а также последующее зародышеобразование и рост до формирования наноматериалов. Общеизвестно, что химические подходы наиболее целесообразно применять для управляемого синтеза полифункциональных наноматериалов. Методики

получения и соответствующие размеры типичных частиц иллюстрируются рисунком 1.19.



Рис. 1.19. Схема, иллюстрирующая подходы к получению нанокатализаторов [178]

Наиболее ранним практическим применением в качестве дисперсного катализатора нашел оксид молибдена: уже в 1927 г. [179] он использовался в промышленном процессе Бергиуса. Было установлено, что оксид молибдена является прекурсором, и что присутствие серы требуется для образования MoS_2 в качестве активной фазы, была предпринята первая попытка уменьшения размера частиц предшественника путем измельчения, а затем путем нанесения на уголь пропиткой раствором ПМА. Несмотря на свою заметную активность, Мо был исключен из промышленного применения в процессе ожижения угля из-за своей стоимости, а предпочтение отдавалось железу в виде красного шлама или пирита.

В настоящее время среди катализаторов MoS_2 снова привлекает внимание исследователей. В первую очередь актуальны исследования дисперсных катализаторов на основе молибдена без носителя, которые вводят в форме термически разлагаемого металлоорганического предшественника. Данные соединения используют в slurry-реакторах по причине их высокой устойчивости к дезактивации.

В таблице 1.5 обобщены технологии суспензионной переработки тяжелой нефти [180, 181]. В большинстве процессов, кроме ВР/КВР VCC использовались прекурсоры на основе молибдена из-за низкого уровня отложений кокса и высокой конверсии тяжелой нефти.

Предшественник Мо может быть как водо-, так и маслорастворимым. Водорастворимые прекурсоры, включающие гептамолибдат аммония и фосфорно-молибденовую кислоту являются относительно недорогими, однако для лучшего диспергирования капель воды в масляной фазе необходим ПАВ [182].

Напротив, маслорастворимые прекурсоры легко смешиваются с сырьем без предварительной обработки, что обеспечивает простой процесс подготовки. Однако с экономической точки зрения маслорастворимые прекурсоры, включая нафтенат и 2-этилгексаноат Мо, больше подходят для процесса переработки, а не для однократного использования [183].

В процессе переработки тяжелой нефти процесс сульфидирования предшественника Мо, как известно, представляет собой важную проблему, поскольку метод сульфидирования оказывает большое влияние на схему введения и регенерации прекурсора [184]. Исследования *in-situ* указывают на то, что MoS_2 просто образуется во время введения в сырье без отдельного процесса сульфидирования. В качестве источников серы выступают H_2S и соединения серы, полученные из сырья [180]. С другой стороны, *ex-situ* MoS_2 может быть сформирован путем частичного или полного сульфидирования предшественника Мо с использованием внешнего источника серы перед вводом в реактор. Преимущество такого варианта состоит в том, что свойства катализатора можно постоянно контролировать [185].

Например, в процессе HDH Plus для приготовления *ex-situ* MoS_2 , этапы регенерации, включая сжигание и выщелачивание металла, неизбежно присутствуют, что делает процесс более сложным и дорогим. В случае процесса EST с использованием MoS_2 *in-situ*, приготовленного из маслорастворимого прекурсора, непревращенный остаток, содержащий использованный MoS_2

Таблица 1.5

Некоторые технологии сларри-процессов, используемые для переработки тяжелой нефти под давлением водорода [181]

Технология	Катализатор		Сырье	Параметры		Результат	
	Тип	Количество		Температура, °С	Давление, МПа	Конверсия	Масштаб
UOP Uniflex MC	Mo на C	от 100 до сотен ppm на Mo	Мазут	450-460	16,0-18,0	95	0,48 м ³ /день
BP/KBR VCC	Fe (катализатор Байера)	5 %масс.	Мазут, угольный битум	440-460	22,0-25,0	95	технология запатентована
Eni's EST	Октоат Mo	до 2000 ppm на Mo в реакторе	Мазут	410-420	15,0-16,0	95	технология запатентована
HTI's HCAT	Октоат Mo	до 250 ppm на Mo	Битум Cold Lake	430-450	14,0	94	0,02 м ³ /день (пилотная установка)
LC-slurry (Chevron)	Соли Mo, Ni	от 100 до нескольких сотен ppm на Mo	Мазут	400-440	10,0-20,0	97	пилотная установка
RIPI's HRH	эмульсия ПМА в растворе ПАВ	50-500 ppm на Mo в реакторе	Мазут	430-490	6,5-7,5	95	31,80 м ³ /день (пилотная установка)
HDH Plus (PVDSA-Intevep)	эмульсия ПМА в растворе неионогенного ПАВ	от 100 до нескольких сотен ppm на Mo	Мазут	440-470	17,0-21,0	85-90	0,48 и 23,85 м ³ /день (пилотные установки)

перерабатывается без регенерации прекурсора Mo, что обеспечивает простой процесс и низкие капитальные затраты [180].

В качестве предшественников высокодисперсных катализаторов могут использоваться следующие соединения:

(1) Неорганические соединения металлов, например $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$, тиомолибдат алкиламмония, фосформолибденовая кислота и цитраты полимолибденовой кислоты различных составов;

(2) Соли металлов органических кислот: этилксаноаты, алкилкарбоксилаты (с общим углеродным числом 6–30), резинаты, нафтенаты, и $\text{Q}_2(\text{Mo}_x\text{S}_y)$ (где $x = 1$; $y = 4$; Q = P-содержащие соли), таллаты [186, 187]

(3) Металлоорганические соединения: ацетилацетонат, гексакарбонил, $\text{C}_1\text{C}_2\text{ML}_n$ (где M = Mo, Ni, Co, W, Cr, Fe; C1 и C2 = моноциклический или полициклический арилуглеводород; L = одновалентные лиганды, такие как дитиокарбамат, дитиофосфат и их аналоги) [188].

(4) Соли металлов органического амина и четвертичные соли: тетраалкилтиомолибдат аммония, тиометаллаты тетраалкиламмония, и $((\text{NR})_4)_2\text{MS}_4$ (где R = гептил или цетилтриметил; M = Mo и W).

Свойства частиц MoS_2 , образованных термическим разложением Mo-прекурсоров зависит от условий обработки во время реакции. Характеристики MoS_2 , такие как морфология, размер частиц и площадь поверхности, могут быть определены с помощью ПЭМ, СЭМ, РФА и адсорбции-десорбции N_2 . Площадь поверхности, размер частиц и число упаковок MoS_2 является основным фактором управления каталитической активностью.

Термические свойства прекурсора являются важными для транспортировки, хранения и получения [189]. Во время реакции предшественники разлагаются с высвобождением продуктов термолитиза, при этом температура разложения предшественников не должна быть выше, чем у сырья. В противном случае возможно капсулирование предшественников коксом до момента образования катализатора в активной форме.

В зависимости от условий подготовки, как правило, степень сульфидирования металла может варьироваться из-за одновременного образования различные его соединений. Недавние исследования показали, что распространенными маршрутами разложения предшественников являются оксиды металлов [190]. Даже если нет источников кислорода в предшественниках, то кислород может достаточно легко присоединяться к переходным металлам, мигрируя из кислородорганических соединений сырья.

Например, в условиях синтеза из предшественников Mo могут формироваться оксиды Mo (MoO_2 или MoO_3) и оксисульфиды Mo (MoO_xS_y). В случае тиосолей, в которых атом серы уже находится в связи с металлом, соединение проходит через стадию формирования MoS_3 в качестве промежуточного продукта.

Sanchez [190] исследовал поведение октоата Mo при сульфидировании. Он обнаружил, что во время разложения октоата молибдена по результатам РФА-анализа образовались оксисульфиды Mo (MoO_xS_y). Показано также, что степени окисления молибдена изменяются от Mo^{6+} в Mo^{4+} в процессе сульфидирования. Это указывает на то, что октоат Mo превращается в MoS_2 через оксиды и оксисульфиды Mo.

Erickson [191] изучал пути и кинетику сульфидирования MoO_4^{2-} производного ПМА. В ходе сульфидирования было обнаружено, что MoO_4^{2-} разлагается в четыре стадии следующим образом: $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{MoO}_2\text{S}^{2-} \rightarrow \text{MoOS}_3^{2-} \rightarrow \text{MoS}_4^{2-}$. Значение конверсии варьировалось в зависимости от температуры реакции и pH. Эти результаты показали, что атомы кислорода полностью замещаются атомами серы и окончательно превращают соединение в дисульфид в условиях сульфидирования.

Weber и др. [192] сообщили о важности структуры промежуточных соединений Mo, полученных из предшественника Mo в реакции сульфидирования. Они изучали механизм конверсии оксисульфидов Mo в MoS_2 и обнаружили, что скорость сульфидирования увеличивается за счет присутствия терминального

молибдена. Выяснилось, что терминальный Мо выполняет роль активного центра в сульфидировании.

Prasad и др. [193] изучали поведение при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$. Все соединения разлагаются в две последовательные стадии следующим образом. Сначала $(\text{NH}_4)_2\text{MeS}_4$ разлагается на NH_3 , воду и MeS_3 , а затем MeS_3 разлагается на MeS_2 и серу. Интересно, что Fukuda и др. [194] сообщили, что MoS_2 может выступать катализатором и разлагать H_2S на H_2 и элементную серу при 500-800 °С.

1.4.1 Водорастворимые каталитические системы

Многие типы неорганических солей переходных металлов, такие как $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , VO_2SO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_4 , MnCl_2 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и др. [195, 196], которые растворимы в воде, могут служить водорастворимыми предшественниками псевдогомогенных катализаторов. Исследователи [75, 76, 77, 197] показали, что катализаторы на основе водорастворимых солей способны эффективно снижать содержание серы.

Хаджиев [198] предложил использовать ПМА в качестве водорастворимого прекурсора для облагораживания тяжелой нефти, при которой многоядерный циклический углеводород использовался в качестве модификатора для снижения вязкости сырья. Более того, стабилизаторы, такие как ацетон, диэтилкетон и нитробензол использовались для снижения поверхностного натяжения сырья. В процессе размер капель воды, содержащих прекурсор Мо, довели до 200-600 нм в сырье и вводили в реактор при высокой температуре, что приводило к размеру частиц MoS_2 3–5 нм. После реакции, MoS_2 в остаточном продукте сжигали, а затем восстанавливали до исходного прекурсора методом выщелачивания с использованием карбоната аммония.

Zhou [199] сообщил о методе приготовления растворимого прекурсора молибдена для процесса HDH Plus компании PDVSA-Intervep. Его группа приготовила эмульгированное сырье, содержащее менее 600 млн⁻¹ ПМА, ацетат

никеля в качестве добавки и поверхностно-активное вещество. pH водного раствора, содержащего прекурсор Mo был доведен до 7–10, чтобы облегчить получение MoS₂. Согласно их результатам получение MoS₃ может эффективно осуществляться при низком pH, а MoO₂ образуется при высоком pH. Размер капель воды в эмульсии регулировали количеством ПАВ, значение варьировалось в интервале от 1 до 10 микрометров. Прекурсоры Mo и Ni были частично сульфидированы в каплях воды, а затем введены в реактор, в котором был получен наноразмерный MoS₂.

1.4.2 Маслорастворимые каталитические системы

Новый этап развития процессов с дисперсными катализаторами начался с применения молибдена в виде маслорастворимых соединений (например, нафтената). После введения в реагирующее сырье (атмосферный или вакуумный остаток), эти прекурсоры претерпевают превращение в MoS₂ внутри реактора [71]. Концентрация каталитического материала в сырье снижается до нескольких сотен частей на миллион молибдена, что представляет собой относительно низкую концентрацию по сравнению с другими процессами, которые обеспечивают высокие показатели переработки остатков.

Каталитическая фаза, образующаяся при разложении маслорастворимых прекурсоров, обладает большой площадью поверхности. Однако нельзя считать, что эта общая поверхность относится исключительно к MoS₂ [71]. Доказано, что разложение нафтената молибдена в присутствии различных сульфидирующих соединений в чистом алифатическом или ароматическом растворителе генерирует MoS₂ с высокой площадью поверхности вместе с включенными углеродными фазами (до нескольких процентов на твердое вещество). Эти твердые вещества имеют собственную пористую структуру, обладают термической стабильностью за счет углерода. Использование маслорастворимых предшественников катализаторов иллюстрирует факторы, определяющие активность и стабильность образующихся активных фаз: прекурсор должен присутствовать в реагирующей

среде в высокодисперсном состоянии, его дисперсность должна быть устойчива к дальнейшей агломерации за счет наличия носителя.

Из-за относительно высокой стоимости нафтената были исследованы альтернативные растворимые прекурсоры молибдена, например, ПМА. Однако это водорастворимый, а не маслорастворимый предшественник, как следствие его простое добавление в сырье приводит к умеренной каталитической активности. Частицы молибдата не растворяются и подвергаются поверхностному сульфидированию, образуя слабо выраженную фазу с малой удельной поверхностью [71]. Эту трудность можно преодолеть, если соединение молибдена (фосформолибденовая кислота, молибдат аммония или тиомолибдат) растворяют в воде и раствор эмульгируют с углеводородной фазой в присутствии поверхностно-активного вещества. Полученная микроэмульсия образует высокодисперсные частицы MoS_2 , после испарения водной фазы и сульфидирования [107]. Такой достаточно сложный метод приготовления дисперсных катализаторов открывает путь к ряду подходов, противопоставляя их простому добавлению недорогих отходов, которые составляли историческую основу для этого класса процессов.

Исходя из вышесказанного, прекурсор металла превращается в сульфид металла во время реакции сырья, следующей за растворением углеводородной среды, содержащей маслорастворимый прекурсор или вводом среды, содержащей водный раствор прекурсора, термическое разложение и сульфидирование. В предшественнике на этапе введения для маслорастворимого прекурсора варьируется дисперсность в зависимости от растворимости в исходной углеводородной среде, в то время как дисперсность водорастворимого предшественника может регулироваться размером капли водного раствора [200]. После смешивания предшественника сульфида металла с сырьем, при повышении температуры прекурсор разлагается и затем идет процесс сульфидирования. Известно, что процесс сульфидирования *in-situ* обусловлен наличием серосодержащих компонентов в сырье и сероводорода в газе, полученном при термолизе сырья [180, 201]. В случае приготовления *ex-situ* сульфид может быть

получен методом частичного или полного сульфидирования с использованием внешних источников серы [7].

Для описания полученных сульфидов возможно рассмотрение дисперсности, определенной исходя из числа упаковок и длины слоев (как в случае, например, MoS₂).

Диспергируемость в масле является одним из основных требований к предшественнику катализатора при рассмотрении slurry-процессов. Учитывая, что дисперсность сульфида зависит, в основном, от растворимости в растворителе предшественника, то растворимость можно регулировать, модифицируя структуру предшественника изменением природы и морфологии лигандов [202]. С этой точки зрения такие химические свойства, как длина алкильной цепи, гидрофобность и полярность лигандов, окружающих атом-комплексобразователь, могут быть эффективными инструментами управления свойствами.

Учитывая, что водорастворимые прекурсоры не могут быть растворены непосредственно в нефтяном сырье, то прекурсоры должны быть диспергированы в виде эмульсии с такими добавками, как эмульгатор и стабилизатор. Следовательно, дисперсия водорастворимых прекурсоров может быть оценена путем измерения размера капель воды с использованием таких аналитических методов, как оптическая и динамическая микроскопия светорассеяния [203].

1.4.3 Катализаторы в составе аэрозолей и суспензий

Аэрозольные оксиды. Это случай уже отработанного промышленного способа диспергирования оксидов (кремнезема, глинозема, диоксида титана), который был применен к синтезу оксида железа как каталитического предшественника [204]. Метод заключается во введении паров летучего металлического соединения (обычно хлорида) в водородно-кислородное пламя. Высокотемпературный гидролиз хлорида дает соответствующий оксид в виде частиц сферической формы, диаметр которых может достигать несколько десятков нанометров. Распределение частиц по размерам очень узкое и общая площадь

поверхности полностью внешняя, исключая внутреннюю поверхность. Таким образом, были получены оксиды молибдена, олова и железа. Метод показал высокую активность получаемых материалов в конверсии угля при низкой концентрации катализатора. Текстура стабильность образующегося сульфида железа продемонстрирована при условии, что сульфидирование проводилось в присутствии угля [205]. Создана пилотная установка производительностью 50 кг/сутки [71]. Такой синтез, включающий образование соляной кислоты и дорогостоящее сжигание водорода не нашел промышленного применения. Существенный интерес к данному методу синтеза состоит в возможности оценки внутренней активности сульфидов, что дает представление о кинетических особенностях процесса и дает необходимые данные для расчета промышленных сларри-реакторов.

Плазменный синтез [71]. Следуя по пути экстремальных состояний вещества, можно получить предшественники дисперсных катализаторов. Метод заключается в получении высокодисперсных частиц одновременно с образованием углеродистой фазы, предназначенной для обеспечения эффекта носителя и предотвращения дальнейшей агломерации. Каталитический материал представляет собой металлический электрод. Два противоположных электрода из одного или разных металлов погружают в жидкий углеводород, в закрытом ресивере в контролируемой атмосфере. На электроды подается высокое напряжение. Возникает плазменный канал в жидкой среде в межэлектродном зазоре. Происходят два явления: испарение металлических электродов с образованием металлического пара, пиролиз жидких углеводородов с образованием газов и углистого твердого вещества. Металлический пар конденсируется холодной жидкой средой и металлические частицы захватываются и стабилизируются на твердом углестом носителе. Охарактеризован катализатор на основе никеля, полученный этим методом. Типичное содержание металла составляло около 20 %масс., а удельная площадь поверхности 400 м²/г. После сульфидирования в качестве предшественника дисперсного катализатора при гидроконверсии деасфальтизированного гудрона материал продемонстрировал высокую

активность при содержании катализатора в исходном сырье всего 100 млн^{-1} на Ni [206].

Этот экзотический метод имеет много недостатков: он приводит к образованию большого количества газов, обладает низкой энергоэффективностью, взрыво- и пожароопасен. При этом полученный материал заслуживает внимания. Комбинированные исследования микроскопических и магнитных характеристик показали, что образующаяся металлическая фаза на углеродном носителе содержит крупные агрегаты вместе с субнанометровыми частицами, которые и определяют каталитическую активность материала. Такое распределение частиц по размерам подразумевает, что измеренная активность, выраженная как функция общего содержания металлов, в значительной степени недооценена, поскольку включает значительный вклад больших, почти неактивных частиц. Механизм образования металлической фазы сочетает два конкурентных явления. Чрезвычайно высокая локальная температура вызывает поверхностное испарение на границе раздела электродов, высвобождает металлические пары, разрушающие поверхность. Одновременно протекает эрозия поверхности, что является причиной образования изолированных фрагментов материала, которые беспорядочно отрываются от поверхности электрода в виде крупных частиц. Конечно, единственным желательным процессом является первый, поскольку механическое разрывание высвобождает неактивные частицы, бесполезно расходуя материал электрода. В промышленных масштабах описанный метод не может быть применен, но он демонстрирует возможность приготовления чрезвычайно дисперсных металлических частиц путем испарения электродов.

Металлические теплоносители. В качестве такового исследовано олово. Олово не является переходным металлом и данных об активности сульфида олова в реакциях гидрирования и гидрогенолиза мало. Ранее в качестве катализаторов для ожижения угля рассматривались хлориды олова и цинка, типичные кислоты. Каталитический процесс ожижения угля с участием расплавленного металлического олова рассмотрены Ozawa et al. [207]. Авторы утверждают, что катализ расплавленным металлом предпочтителен для непрерывного обновления

поверхности угля/катализатора. Поскольку речь идет о больших объемах металла, предполагается, что металл не взаимодействует химически с реакционной средой. Более традиционный подход, включающий добавление 20 %масс. оксида олова в расчете на сырье использовали другие авторы [208], которые идентифицировали металлическое олово в золе продуктов реакции. Напротив, при ожигении угля в присутствии меньшего количества оксида олова (2 %масс.) и сульфидирующего реагента, идентифицированы частицы SnO_2 . В отсутствие избытка серы интерметаллическое соединение FeSn_2 образуется в результате восстановления железа, содержащегося в виде пирита в минеральном веществе и реакции с оловом [209]. Эта реакция между двумя твердыми фазами означает, что, по крайней мере, одна из них является подвижной. Это явно не относится к пириту. Таким образом, следует признать, что олово находится в таком состоянии, которое позволяет ему быть эффективной реагирующей средой. Эти результаты иллюстрируют сложность состояния олова: состояние равновесия диктуется парциальными давлениями водорода, серы, составом минерального вещества угля и соотношением олова и угля. Тем не менее, во всех перечисленных случаях олово было эффективным катализатором гидрирования, сопоставимым с молибденом и превосходящим железо [210].

В исследовании [211] для термического крекинга нефти использовался сплав свинца и олова в массовом соотношении 6,5:1. Авторами показано, что увеличение выхода светлых нефтепродуктов связано исключительно с термическим разложением тяжелых углеводородов нефти. Результаты экспериментов свидетельствуют о протекании реакций крекинга молекул углеводородов в объеме расплава по радикально-цепному механизму с образованием более легких нефтяных фракций, газов и продуктов уплотнения.

Термический крекинг мазута и гудрона проведен авторами [212, 213] с использованием суспензий микронных порошков карбидов Co-, Ni- и W. Показано, что в условиях термокрекинга мазута микронные коммерческие порошки WC, Co и Ni без их предварительной обработки проявляют селективность по отношению к тяжелой фракции (500 °C+). При этом наблюдается повышение выхода светлых

фракций на 15–25 %. Для порошков WC и Ni обнаружено их участие в реакциях межмолекулярного перераспределения водорода. Установлено, что при термокрекинге в присутствии порошка Ni в значительной степени снижается газо- и коксообразование. Полученные порошки устойчивы к дезактивации продуктами уплотнения. Наблюдается эффект гидродесульфуризации в присутствии исследованных порошковых добавок.

1.5 Заключение к обзору литературы

Анализ литературных данных позволил заключить, что при переработке тяжелых и битуминозных нефтей, нефтяных остатков востребованной технологией является процесс термического крекинга в присутствии катализатора. В большинстве случаев синтез катализатора осуществляется по технологии «снизу-вверх» из различных органических и неорганических предшественников. Для создания псевдогомогенных систем используются водо- и маслорастворимые предшественники. Для проведения эффективной деструкции сырья и получения продуктов улучшенного качества необходимо систематическое изучение превращений сырья в присутствии катализаторов с разными атомами металла в их составе, но приготовленные с использованием одного класса соединений. С этой точки зрения перспективным объектом для исследований являются ацетилацетонаты металлов. Существуют отдельные разрозненные сведения по использованию ацетилацетонатов в качестве предшественников катализатора для процесса термической деструкции сырья, не носящие систематического характера, следовательно, намеченные исследования являются актуальными.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

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

Предмет исследования – закономерности реакций нефтяного сырья (деасфальтизат, гудрон) на катализаторах, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров, физико-химические свойства полученных продуктов.

2.2 Характеристика ацетилацетонатов металлов

В качестве прекурсоров катализаторов каталитического термокрекинга тяжелого нефтяного сырья использовались коммерческие образцы ацетилацетонатов железа (содержание основного компонента 99+%), алюминия (97 %), никеля (96 %), кобальта (99 %), молибдена (97 %), меди (98 %), хрома (97 %), марганца (97 %), цинка (25 % Zn), компании Acros Organics и ацетилацетонат циркония (ч) компании Реахим.

2.3 Определение каталитической активности

2.3.1 Испытания на установке периодического действия

Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья осуществляли на лабораторной установке полунепрерывного действия (рис. 2.1), состоящей из обогреваемого печью 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

(плотность 0,924 г/см³, содержание серы 1,65 %масс., йодное число 4 г J₂/100 г деасфальтизата). 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.

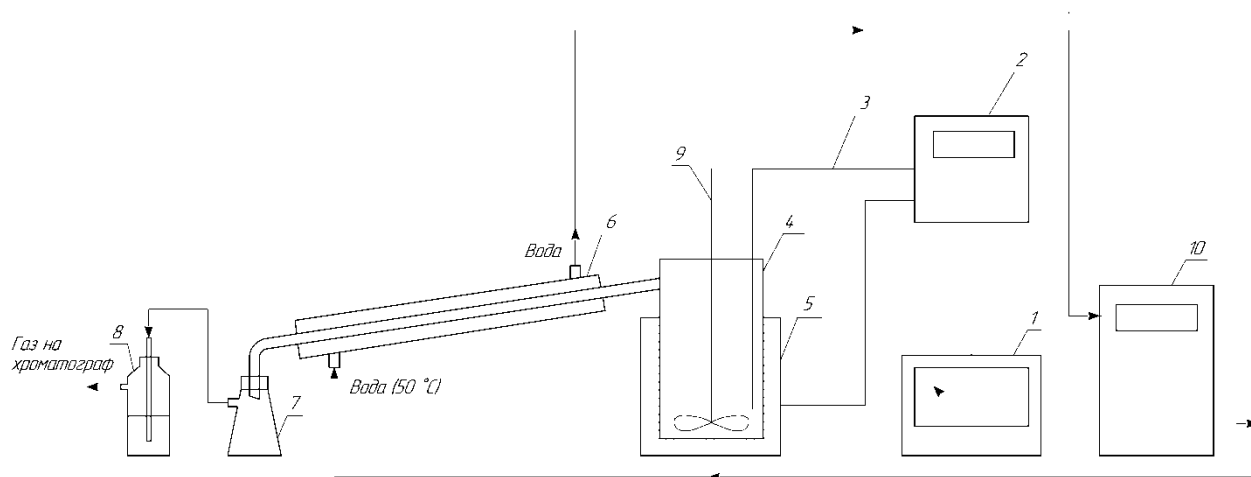


Рис. 2.1. Схема установки периодического действия

1 – ЛАТР, 2 – термодат, 3 – термопара, 4 – реактор, 5 – печь, 6 – водяной холодильник, 7 – приемник катализатора, 8 – абсорбер, 9 – мешалка, 10 – термостат для нагрева воды

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 [130].

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.

2.3.2 Испытания в условиях автоклава

Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья осуществляли в условиях автоклава, принципиальная схема автоклава приведена на рис. 2.2. В качестве сырья использовались деасфальтизат гудрона и гудрон, характеристики приведены в табл. 2.1. 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.

Введение солей металлов в сырье осуществлялось аналогично п. 2.3.1.

Физико-химические характеристики сырья процесса термокаталитического крекинга

Характеристики	Деасфальтизат	Гудрон
Плотность, г/см ³	0,924	0,994
Кинематическая вязкость, мм ² /с	23,5	994,7
Содержание серы, %масс.	1,65	1,73
Содержание азота, %масс.	0,11	0,45

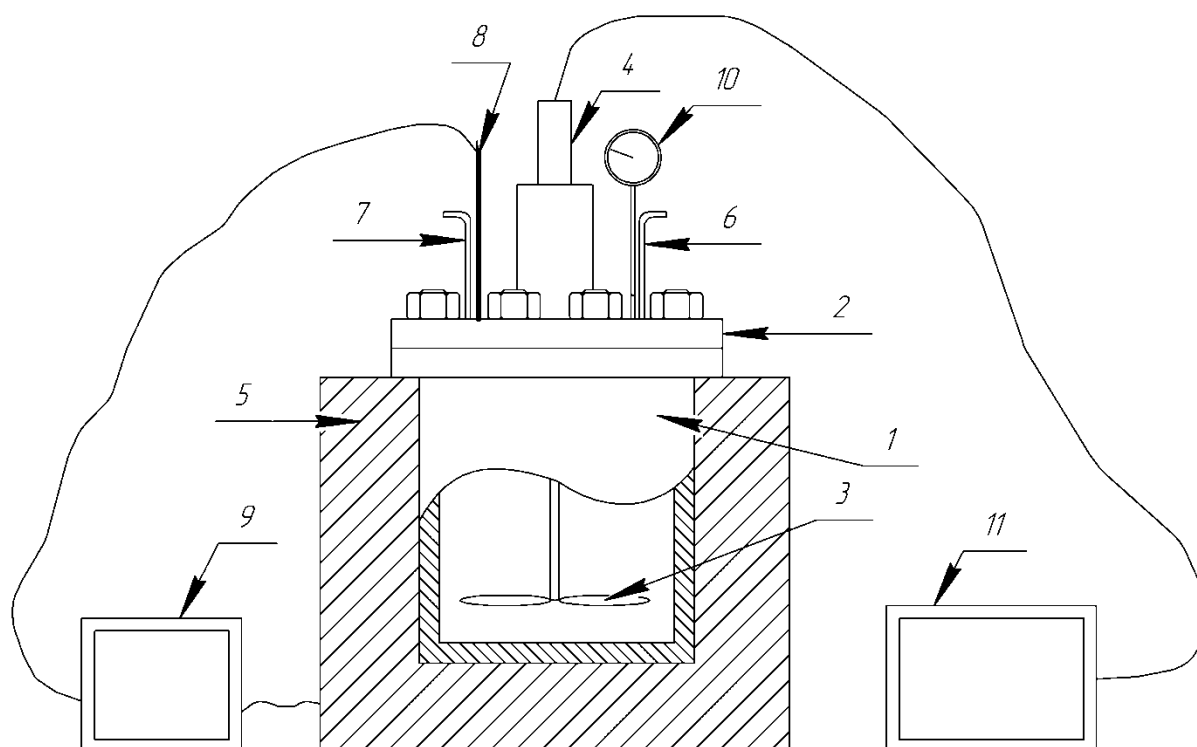


Рис. 2.2 Принципиальная схема автоклава

1 – реактор, 2 – крышка реактора, 3 – мешалка, 4 – электропривод мешалки, 5 – нагревательная печь, 6 – штуцер входа водорода, 7 – штуцер выхода газа, 8 – терморпара, 9 – терморегулятор, 10 – манометр, 11 – устройство задания мощности электропривода мешалки

В автоклав было загружено сырьё массой 270 г с растворённым 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 физико-химические характеристики.

2.4 Определение физико-химических характеристик полученных продуктов

Для сырья определялись следующие физико-химические характеристики:

1. плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85 [214];
2. кинематическая вязкость при 100 °С вискозиметрическим методом по ГОСТ 31391—2009 [215];
3. содержание серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX800HS;
4. содержание азота методом Кьельдаля по методике [216];

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

Для фракции НК–180 °С определялись:

1. фракционный состав на приборе АРНП-ПХП по ГОСТ Р 57036-2016 [217];
2. плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85 [214];
3. Содержание моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов определялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в

изотермическом режиме на жидкостном хроматографе “Prominence” (Shimadzu, Япония), снабженном полупрепаративным градиентным насосом “LC-20AD”, дегазатором подвижной фазы “DGU-20A3”, спектрофотометрическим детектором с термостатируемой ячейкой “SPD20A” и термостатом колонок “СТО-20А”. Детектирование элюата проводили на длине волны 280 нм. Для разделения смесей использовали хроматографическую колонку 2.0×50 мм, заполненную пористым графитированным углеродом с размерами частиц 5 мкм. Температура колонки составляла 35 °С. Элюирование осуществляли в изократическом режиме чистым н-гексаном марки HPLC-grade. Объемная скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Пробы готовили разбавлением образцов сырья и гидрогенизатов н-гексаном в 100 раз и вводили объемом 20 мкл в поток элюента с помощью инжектора “Rheodyne”. Количественный анализ проводили методом внешнего стандарта. Коэффициент детерминации градуировочных зависимостей был не менее 0,999;

4. продукты реакций идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (колонка DB-1MS, длина 30 м). Калибровка хроматографа осуществлялась методом внутреннего стандарта по исходным соединениям;

5. йодное число по ГОСТ 2070-82 [218];

6. содержание серы методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena;

7. содержание азота методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena;

Для фракции 180-350 °С определялись следующие характеристики:

1. фракционный состав на приборе АРНП-ПХП по ГОСТ Р 57036-2016 [217];

2. плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85 [214];

3. кинематическая вязкость при 20 °С вискозиметрическим методом по ГОСТ 31391—2009 [215];

4. йодное число по ГОСТ 2070-82 [218];

5. цетановый индекс фракции 180–350 °С расчетным способом по ГОСТ 27768-88 [219];

6. содержание серы методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena;

7. содержание азота методом элементного анализа посредством сжигания навески пробы на анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena;

Для остатка перегонки >350 °С – КК определялись следующие показатели:

1. плотность пикнометрическим методом по ГОСТ 3900-85 [214];

2. содержание серы методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX800HS;

3. содержание азота методом Кьельдаля по методике [216];

4. кинематическая вязкость при 100 °С вискозиметрическим методом по ГОСТ 31391—2009 [215].

Скорость реакций термического крекинга с получением светлых нефтепродуктов оценивали по значениям константы скорости, которую рассчитывали в модели 1 порядка по формуле [220]:

$$k_{\text{кр.св.}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{(1-x)}$$

где τ – время пребывания сырья в зоне реакции (автоклаве), ч, x – выход светлых нефтепродуктов, %масс.

ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ОТБОРА ПРОДУКТОВ

Выходы катализаторов и материальные балансы процессов термического крекинга деасфальтизата в отсутствие катализаторов и в присутствии различных концентраций (50, 250, 500 млн⁻¹ на металл) катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов Fe, Mo, Ni, Co, представлены на рис. 3.1.

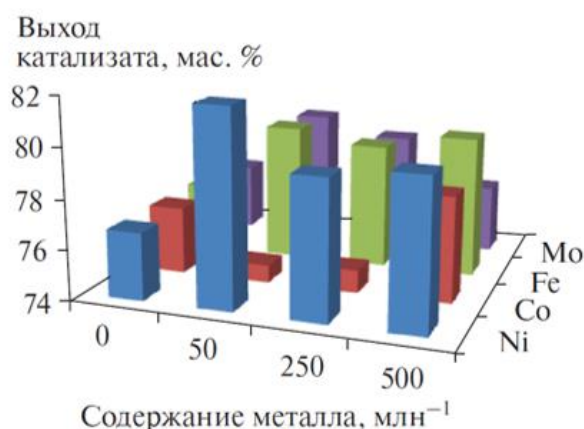


Рис. 3.1 Выход катализата, полученного в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

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.

Материальные балансы процесса термокаталитического крекинга с использованием различных катализаторов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

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°C	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°C	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°C	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°C	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

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.

Компонентный состав газов приведен в табл. 3.2. 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 CH₄, C₂H₄, и C₂H₆ и росту выхода углеводородов C₃ и C₄ (табл. 3.2). 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. 3.2):

$$\text{ИК} = (C_3 + C_4)/(C_1 + C_2),$$

где C₁, C₂, C₃, C₄ – концентрации метана, этана + этилен, пропана + пропилен, бутанов + бутенов в газах реакции, %масс. Максимальные значения индекса крекинга соответствуют процессам термokatалитического крекинга в присутствии ацетилацетонатов Co и Mo. Максимальные значения индекса крекинга фиксировались для промежуточных концентраций катализатора (50 и 250 млн⁻¹).

Таблица 3.2

Компонентный состав газов, полученных в процессе термokatалитического 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

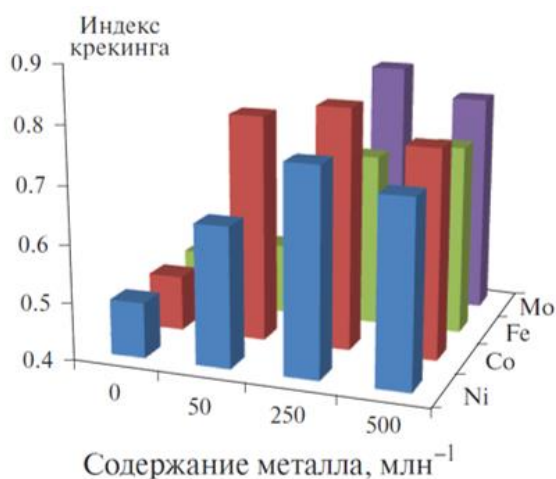


Рис. 3.2. Зависимость индекса крекинга от типа катализаторов и его концентрации

Индекс крекинга позволяет судить о соотношении доли реакций, протекающих по радикальному и ионному механизмам. Многочисленные исследования [221; 222] 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 исследовании [223] показано влияние электроотрицательности элемента на активность катализатора в реакциях гидродесульфуризации. Очевидно, что аналогичные зависимости “активность-свойство” могут существовать и в случае использования дисперсных сульфидных монометаллических катализаторов. С целью проверки этой гипотезы была построена зависимость “индекс крекинга–электроотрицательность”. Значения электроотрицательности принимались на основании данных [224].

Данная гипотеза подтвердилась существованием линейной антибатной корреляции индекса крекинга и электроотрицательности элемента для образцов на основе Fe, Ni, Mo (рис. 3.3). Как следует из полученной зависимости, увеличение электроотрицательности приводит к уменьшению значения индекса крекинга, т.е. к росту доли реакций, протекающих по радикальному механизму.

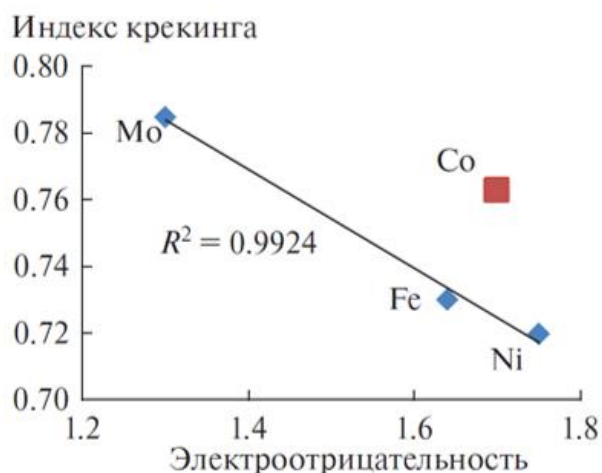


Рис. 3.3 Зависимость электроотрицательности элемента от индекса крекинга углеводородных газов, полученных в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

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 (р-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 [221] также 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 (рис. 2).

Физико-химические свойства полученных фракций приведены в табл. 3.3. Содержание серы во фракции НК–180 °С уменьшалось в случае использования катализатора (рис. 3.4). Наилучшие результаты в реакциях гидродесульфуризации продемонстрировали катализаторы, формируемые из Mo и Ni. Плотности

Таблица 3.3

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, ρ_4^{20}	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, ρ_4^{20}	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

Продолжение табл. 3.3

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
280 - 350°C	Плотность, ρ_4^{20}	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, ρ_4^{20}	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

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 содержания моноциклических ароматических углеводородов (рис. 3.5) – ~1,5–2,0 %масс. соответственно.

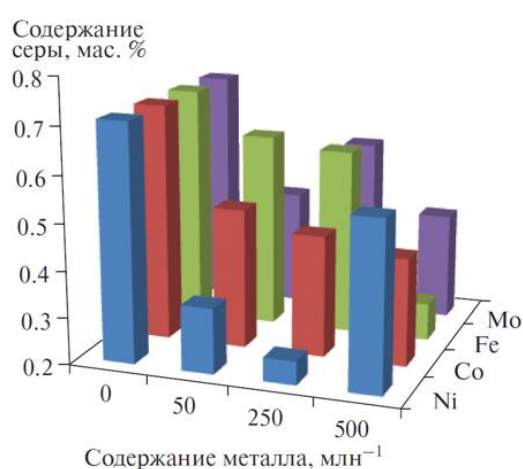


Рис. 3.4 Содержание серы (%масс.) во фракции НК-180 °С, полученной в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

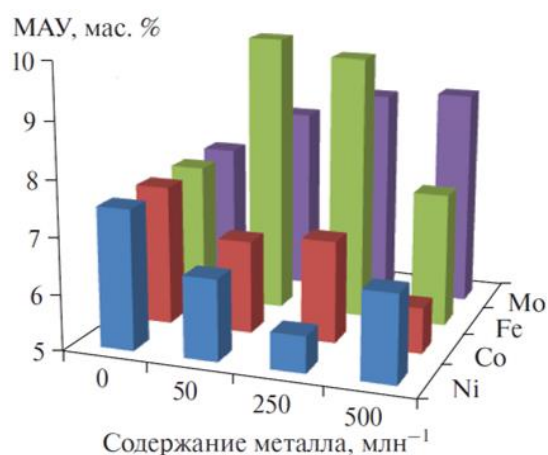


Рис. 3.5 Содержание МАУ (%масс.) во фракции НК-180 °С, полученной в процессе термокаталитического крекинга с использованием ацетилацетонатов железа, молибдена, никеля и кобальта

Содержание серы в отдельных фракциях 180–280 °С уменьшалось при использовании катализаторов почти во всех случаях. Это может свидетельствовать о переходе в состав катализата части смол, содержащих серу, в процессе их термодеструкции из более высококипящих фракций [225].

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.

Для обоснованного выбора лучшего из исследованных образцов и наиболее оптимальной его концентрации воспользуемся матрицей контрастов, созданной на основе факторов технологического благоприятствования равновесной значимости для каждого катализатора и его концентрации по материальному балансу процесса (табл. 3.4) и качеству получаемых продуктов (табл. 3.5). По результатам проведенного анализа можно заключить, что перспективными для дальнейших исследований являются катализаторы на основе железа (500 млн⁻¹) и никеля (50 и 250 млн⁻¹).

Таблица 3.4

Матрица контрастов материального баланса процесса термокаталитического крекинга*

Характеристика	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
Выход газа	+1	+1	0	+1	+1	0	+1	0	+1	+1	+1	+1
Выход фракции НК-180 °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход фракции 180-280 °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход фракции 280-350 °С	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Выход фракции >350 °С	0	0	0	-1	-1	-1	-1	0	-1	0	0	0
Выход кубового остатка	0	0	+1	0	+1	+1	+1	+1	0	-1	-1	0
Выход кокса	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	+1	+1	0
Итого	2	2	1	1	1	0	2	2	1	2	2	2

* Значения: +1 – фактор положительный, 0 – фактор индифферентный, -1 – фактор отрицательный, сравнение производится с системой без катализатора.

Таблица 3.5

Матрица контрастов качества продуктов процесса термokatалитического крекинга*

Характеристика	Массовая доля ацетилацетоната Fe, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Мо, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Ni, млн ⁻¹			Массовая доля ацетилацетоната Со, млн ⁻¹		
	50	250	500	50	250	500	50	250	500	50	250	500
Плотность фракции НК-180 °С	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Плотность фракции 180-280 °С	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Плотность фракции 280-350 °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Плотность фракции >350 °С	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
Содержание серы во фракции НК-180 °С	0	0	+1	0	0	0	+1	+1	0	0	0	0
Содержание серы во фракции 180-280 °С	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	-1	-1	-1
Содержание серы во фракции 280-350 °С	0	0	+1	0	0	+1	0	0	0	0	0	0
Содержание серы во фракции >350 °С	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	-1	0
Йодное число фракции НК-180 °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Йодное число фракции 180-280 °С	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0
Йодное число фракции 280-350 °С	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	+1
Содержание МАУ во фракции НК-180 °С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Итого	1	1	4	0	0	2	2	2	1	2	1	2

* Значения: +1 – фактор положительный, 0 – фактор индифферентный, -1 – фактор отрицательный, сравнение производится с системой без катализатора.

Выводы по главе 3

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

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.

Для катализаторов, формируемых из Fe, Mo, Ni, реализуется линейная антибатная зависимость между индексом крекинга и электроотрицательностью элемента-комплексобразователя. 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.

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}).

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В УСЛОВИЯХ АВТОКЛАВА

4.1 Превращения деасфальтизата в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов различных металлов в условиях автоклава

В качестве сырья процесса использовались следующие нефтепродукты (табл. 4.1)

Таблица 4.1

Физико-химические характеристики сырья процесса термокаталитического крекинга

Характеристики	Деасфальтизат	Гудрон
Плотность, г/см ³	0,924	0,994
Кинематическая вязкость, мм ² /с	23,5	994,7
Содержание серы, %масс.	1,65	1,73
Содержание азота, %масс.	0,11	0,45

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. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 270 г. Процесс термокаталитического крекинга проводился при температурах 440-460 °С при автогенном давлении в течение 30 минут в условиях автоклава.

Материальные балансы процессов термического крекинга 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, представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

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

Наибольший выход светлых наблюдается в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов марганца и кобальта, наименьший - в присутствии ацетилацетонатов никеля и железа (рис. 4.1). Выход газа в целом сравним для всех экспериментов.

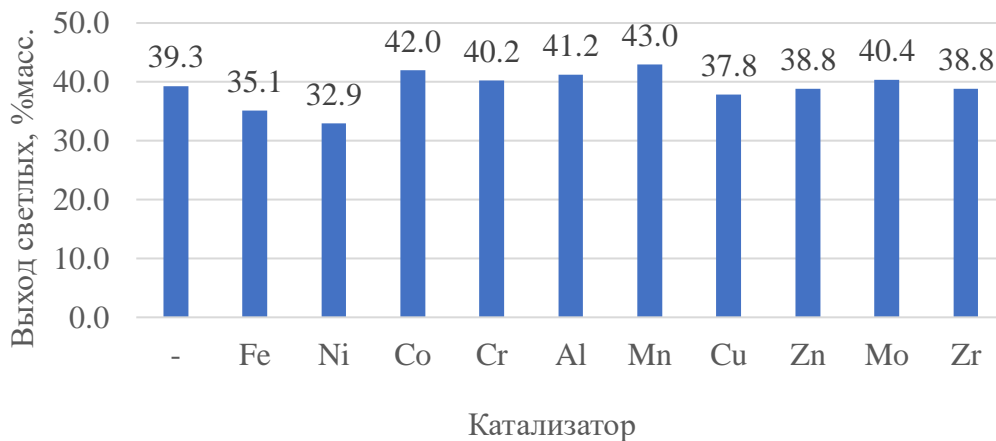


Рис. 4.1. Выход светлых

Константы скорости реакции крекинга с получением светлых нефтепродуктов оценивались с использованием конверсии сырья в светлые нефтепродукты [220]. На рис. 4.2 показаны значения констант скорости реакции каталитического термокрекинга с получением светлых нефтепродуктов для всех проведённых экспериментов.

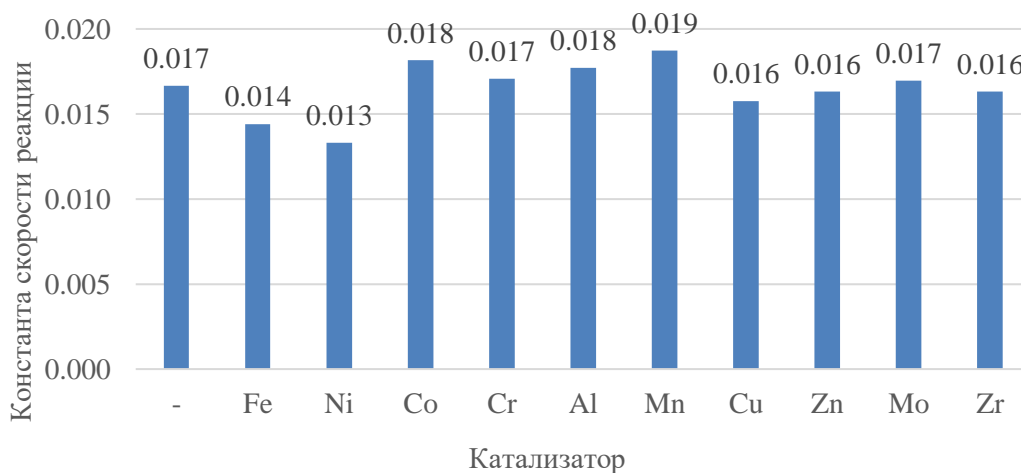


Рис. 4.2. Константы скорости реакции термического крекинга

Наибольший выход бензиновой фракции НК-180 °С наблюдается в присутствии ацетилацетонатов кобальта, марганца, циркония и в

некаталитическом процессе, наименьший – в присутствии ацетилацетонатов железа, никеля и меди (рис. 4.3).

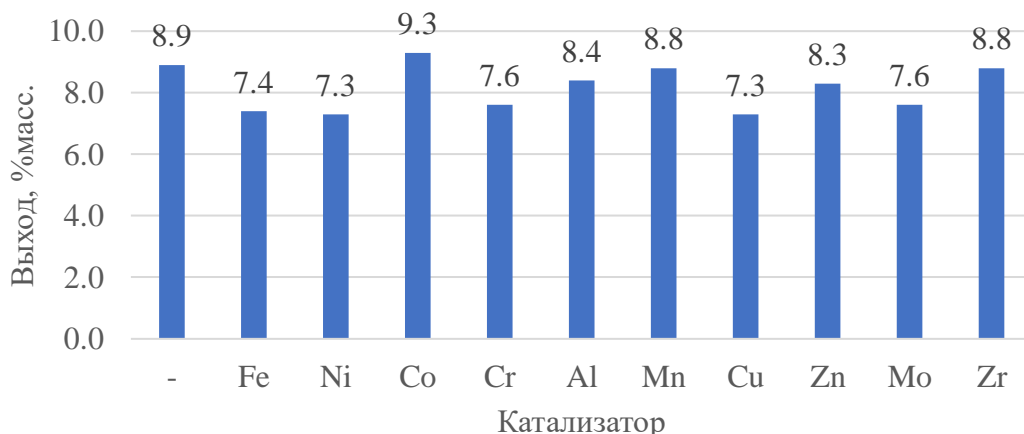


Рис. 4.3 Выход фракции НК-180 °С

Групповой состав бензиновых фракций, полученных в процессе крекинга деасфальтизата представлен в таблице 4.3. Количество алканов, содержащееся в катализатах варьировалось в интервале от 22,48 (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 на основе Co). Содержание олефинов для всех каталитических процессов было ниже, чем для термического процесса и варьировалось в интервале от 6,39 (образец на основе Mo) 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 (Mo) 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).

Таблица 4.3

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

Содержание насыщенных было максимально в бензине процесса на образце на основе Co (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).

Наибольший выход дизельной фракции 180-350 °С наблюдался в присутствии ацетилацетоната марганца, наименьший – в присутствии ацетилацетонатов железа и никеля (рис. 4.4).

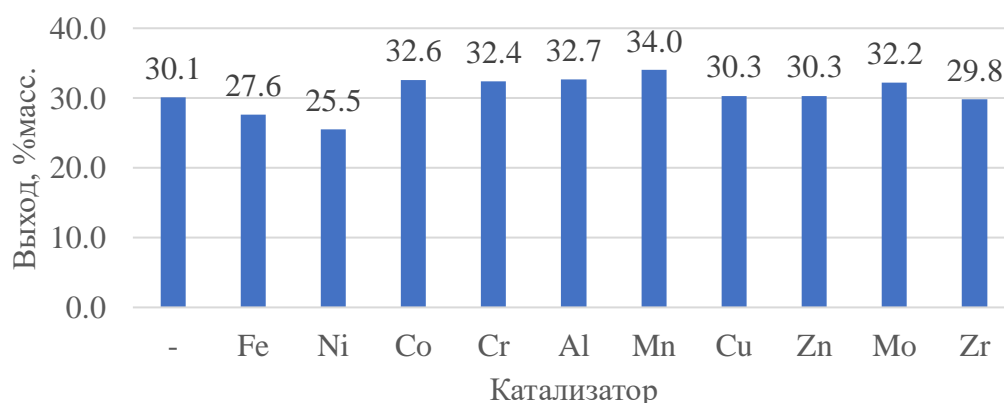


Рис. 4.4. Выход фракции 180-350 °С

Наибольший выход фракции выкипающей выше 350 °С был в присутствии ацетилацетоната никеля, меди и циркония, наименьший – кобальта и марганца (рис. 4.5).

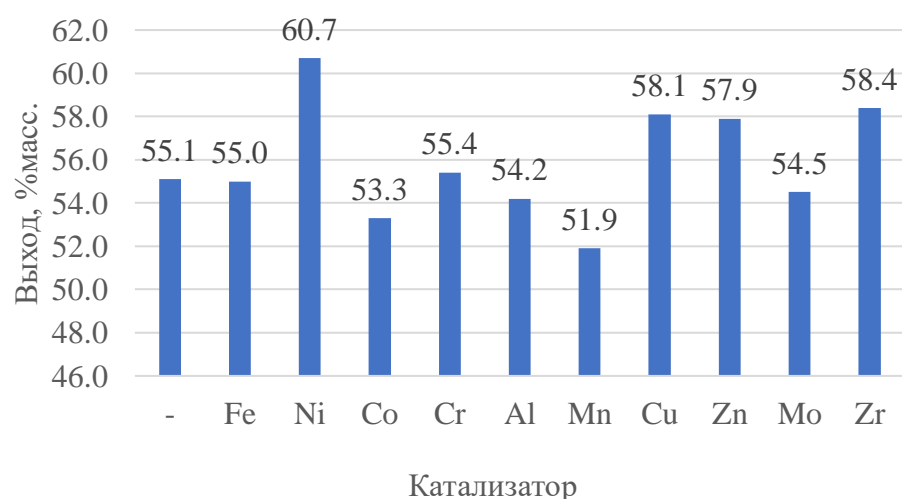


Рис. 4.5. Выход фракции >350 °С

Выход кокса наибольший в присутствии ацетилацетоната железа, наименьший – циркония и цинка (рис. 4.6).

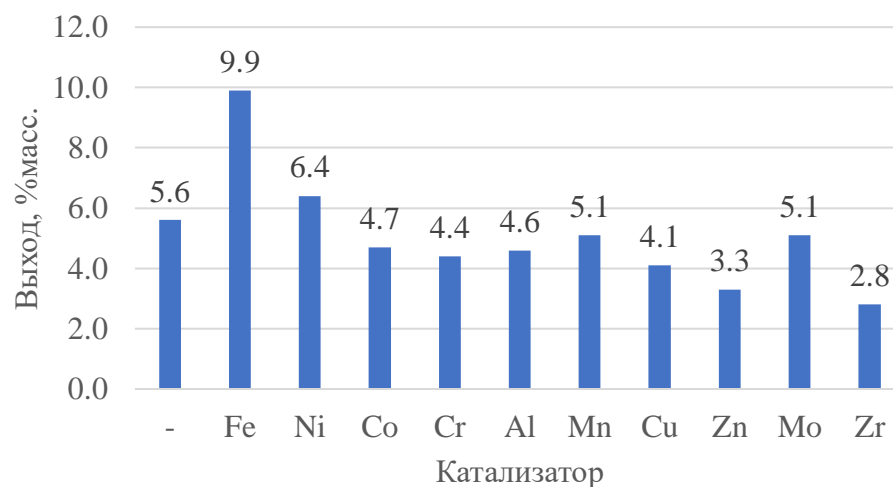


Рис. 4.6. Выход кокса

Компонентный состав газов, полученных в процессе термокаталитического крекинга гудрона с использованием ацетилацетонатов железа, никеля, кобальта, хрома, алюминия, марганца, меди, цинка, молибдена, циркония, а также в процессе без использования катализатора приведен в табл. 4.4.

Для всех случаев был рассчитан индекс крекинга (ИК):

$$\text{ИК} = (C_3 + C_4) / (C_1 + C_2),$$

где C_1 , C_2 , C_3 , C_4 – концентрации метана, этана + этилен, пропана + пропилен, бутанов + бутенов в газах реакции, %масс. Максимальное значение индекса крекинга соответствует процессу термокаталитического крекинга в присутствии ацетилацетоната железа, минимальное – в отсутствие катализатора. Это может объясняться тем, что в некаталитическом процессе протекает преимущественно термический крекинг по радикальному механизму. Увеличение индекса крекинга в процессах с использованием катализатора объясняется тем, что в процессе из ацетилацетонатов формируются сульфиды металлов, которые способствуют протеканию реакций по ионному механизму [221, 222].

Таблица 4.4

Компонентный состав газов, полученных в процессе термokatалитического крекинга гудрона с использованием ацетилацетонатов различных металлов

Катализатор	без катализатора	Fe-асас	Ni-асас	Co-асас	Cr-асас	Al-асас	Mn-асас	Cu-асас	Zn-асас	Mo-асас	Zr-асас
Выход, %масс.											
Водород	57,1	44,8	67,9	60,8	48,4	54,7	30,7	56,8	51,8	41,4	52,6
СО	2,9	2,9	4,1	1,0	11,3	4,5	6,8	3,7	4,9	39,9	4,1
Метан	21,6	18,5	14,6	21,2	22,5	19,7	30,3	19,2	22,1	9,2	22,3
Этилен	1,8	2,1	0,9	1,2	1,3	1,3	1,5	1,3	1,3	0,5	1,1
Этан	10,5	14,3	6,7	8,1	9,6	9,3	17,3	9,0	9,9	4,4	10,1
Сероводород	0,2	1,0	0,5	0,5	0,5	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7	0,5
Пропилен	4,0	9,3	3,4	4,2	4,3	5,7	9,3	5,6	5,7	2,4	6,0
Пропан	1,5	3,4	1,2	1,6	1,5	2,2	2,1	2,0	2,0	1,1	1,8
Бутен	0,1	0,7	0,2	0,3	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,0	0,4
Изобутан	0,1	1,0	0,2	0,4	0,1	0,5	0,2	0,5	0,4	0,0	0,3
н-бутан	0,2	1,8	0,3	0,7	0,2	0,8	0,7	0,9	0,7	0,4	0,8
C ₅	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Индекс крекинга	0,17	0,46	0,24	0,23	0,19	0,32	0,26	0,32	0,28	0,28	0,28

Физико-химические свойства дистиллятных фракций, полученных в процессе каталитического термокрекинга деасфальтизата приведены в табл. 4.5.

Плотности фракций НК–180°С, полученных в экспериментах с применением катализаторов, были сравнимы и выше, чем плотность фракции, полученной без катализатора (рис. 4.7), что свидетельствует о протекании реакций дегидрирования в присутствии катализаторов.

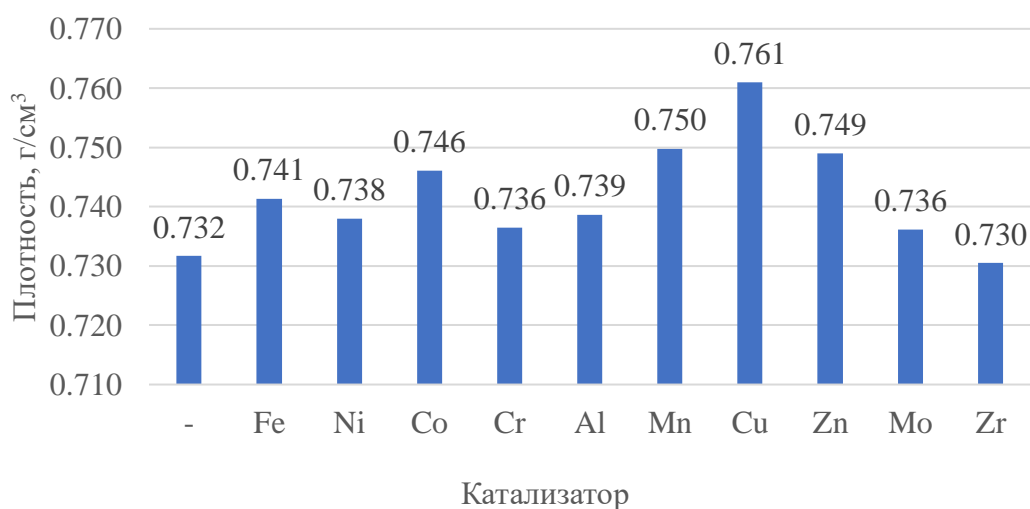


Рис. 4.7. Плотность фракции НК-180 °С

Наибольшие значения йодного числа наблюдались в некаталитическом процессе и процессах в присутствии циркония, алюминия, железа, наименьшее – в присутствии кобальта и молибдена (рис. 4.8).

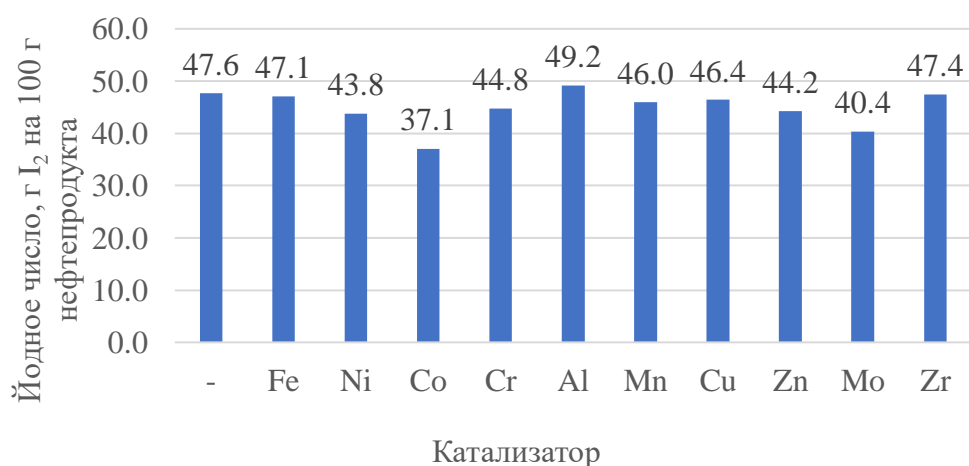


Рис. 4.8. Йодное число фракции НК-180 °С

Таблица 4.5

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

Фракция	Катализатор	без катали- затора	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

Содержание серы в полученных фракциях НК–180 °С показано на рис. 4.9. Наилучшие результаты в реакциях гидродесульфуризации продемонстрировали катализаторы, формируемые из молибдена.

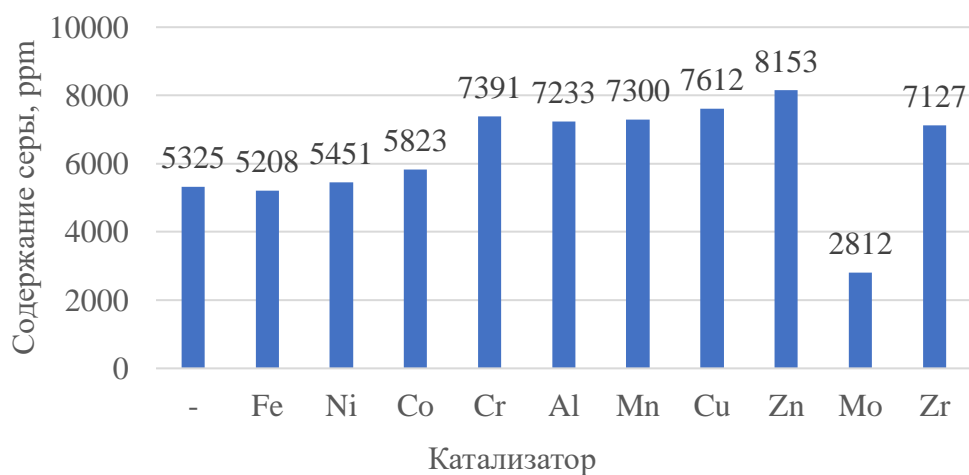


Рис. 4.9. Содержание серы во фракции НК-180 °С

Содержание азота в процессах с использованием катализатора, как правило, было ниже, чем в некаталитическом процессе и составляло менее 0,5 ppm (рис. 4.10).

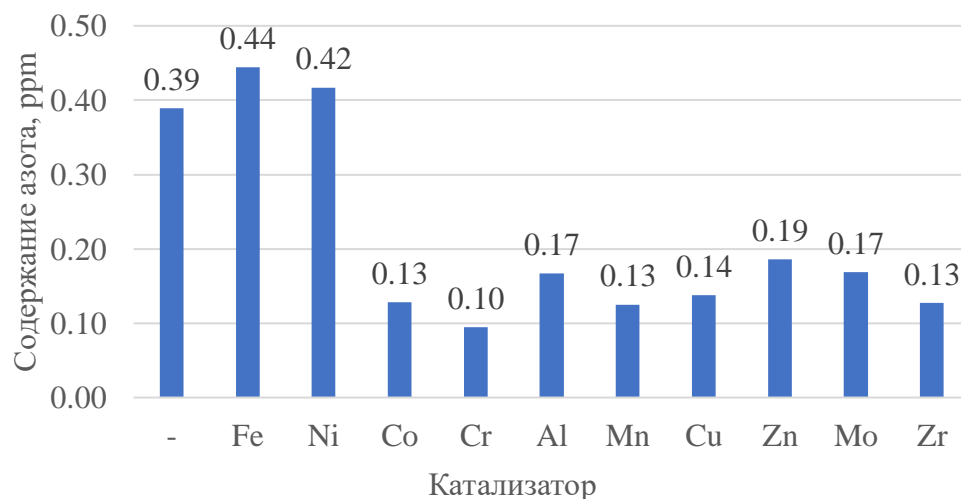


Рис. 4.10. Содержание азота во фракции НК-180 °С

Плотности полученных фракций 180-350 °С сравнимы почти во всех экспериментах, наименьшая наблюдается для эксперимента с добавлением ацетилацетоната цинка (рис. 4.11).

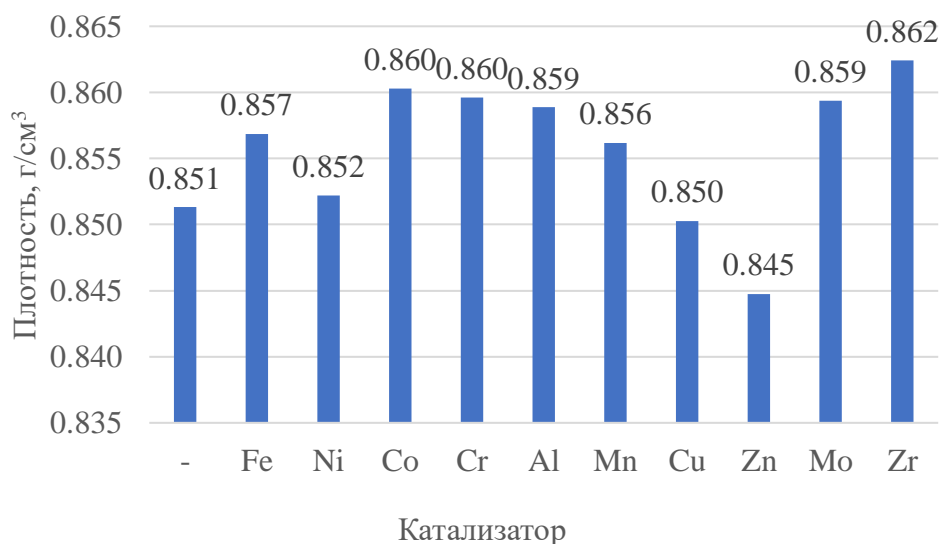


Рис. 4.11. Плотность фракции 180-350 С

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 (рис. 4.12).

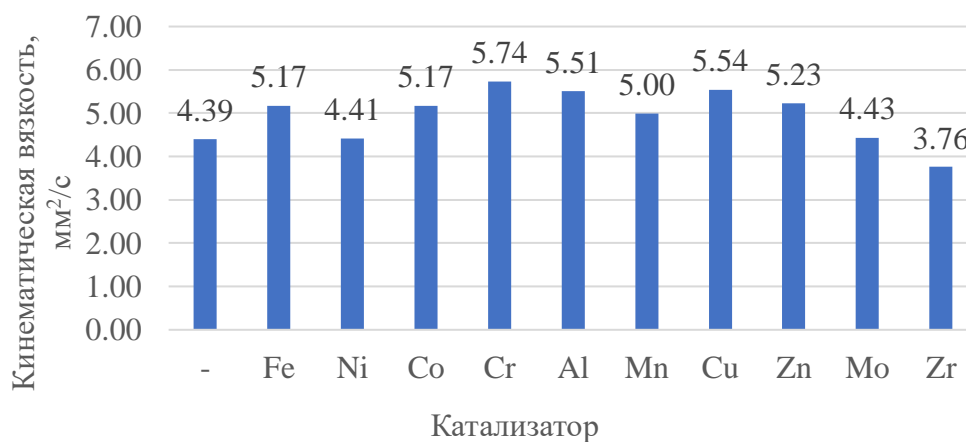


Рис. 4.12. Кинематическая вязкость фракции 180-350 С

Цетановый индекс был равен и выше 50 пунктов во всех случаях кроме циркония (рис. 4.13).

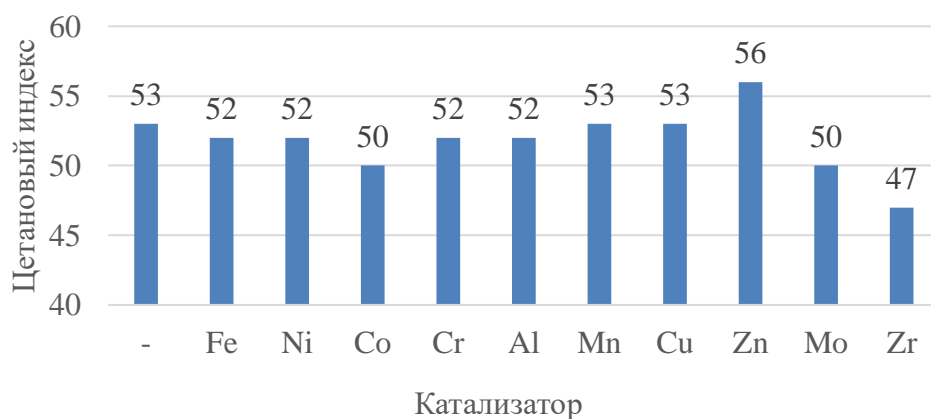


Рис. 4.13. Цетановый индекс фракции 180-350 С

Йодные числа полученных фракций 180-350 °С во всех экспериментах с применением катализатора снижались (рис. 4.14).

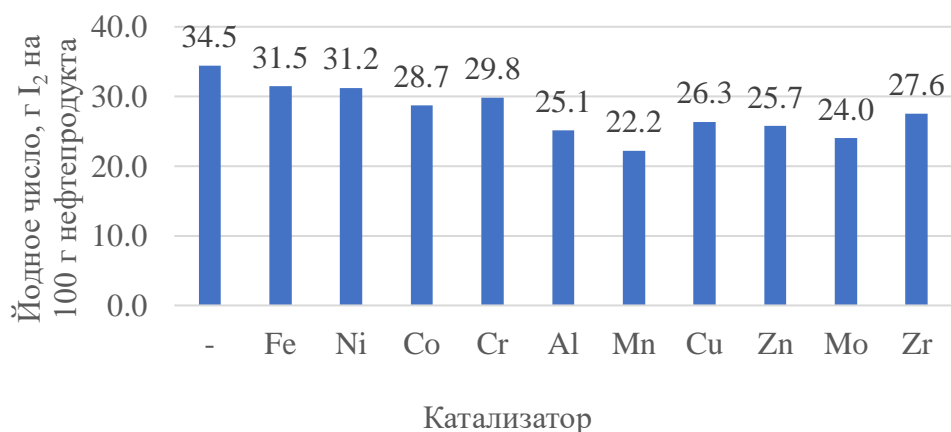


Рис. 4.14. Йодное число фракции 180-350 С

Содержание серы во фракции 180–350°С составляло от 1,00 до 1,30 %масс., наименьшие значения были достигнуты на молибден- и цинксодержащем катализаторе (рис. 4.15).

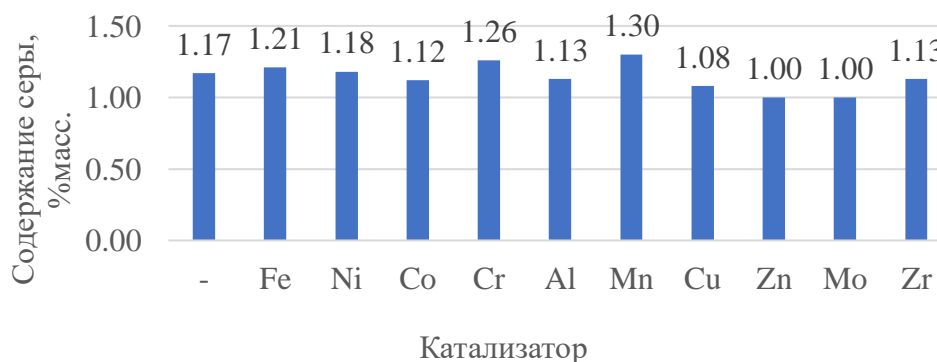


Рис. 4.15. Содержание серы во фракции 180-350 С

Содержание азота в процессах с использованием катализатора было сравнимо или выше, чем в некаталитическом процессе и составляло менее 1 ppm (рис. 4.16).

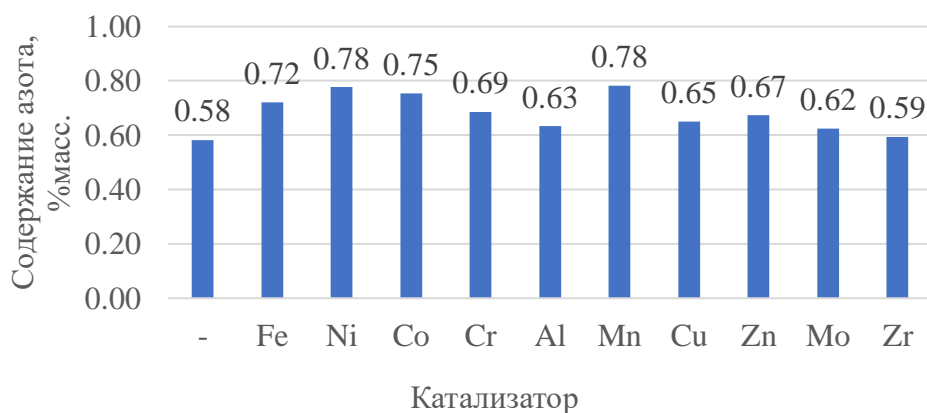


Рис. 4.16. Содержание азота во фракции 180-350 °С

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) (рис. 4.17).

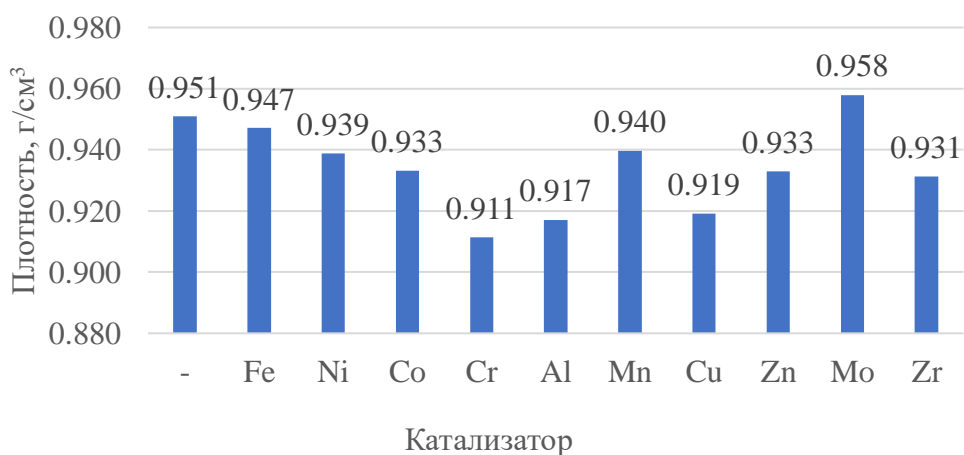


Рис. 4.17. Плотность фракции >350 °С

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 (рис. 4.18). Содержание азота сравнимо во всех случаях (рис. 4.19).

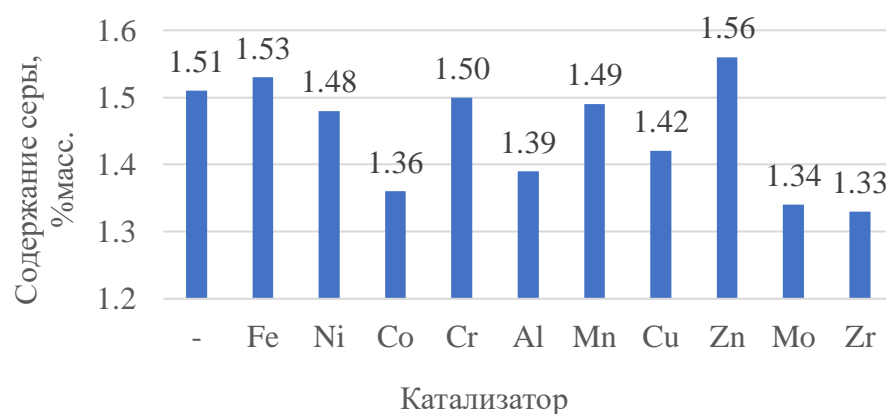


Рис. 4.18. Содержание серы во фракции >350 °С

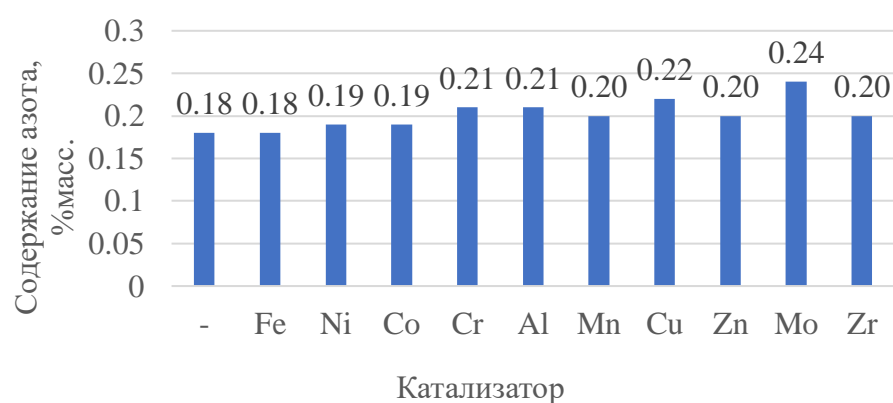


Рис. 4.19. Содержание азота во фракции >350 °С

Таким образом, наиболее перспективными прекурсорами катализаторов термического крекинга тяжёлых нефтяных фракций являются ацетилацетонаты кобальта и марганца.

4.2 Превращения гудрона в присутствии катализаторов, формируемых из ацетилацетонатов кобальта и марганца в условиях автоклава

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.4.6.

Таблица 4.6

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

Катализатор	без катали- затора	Mn-асас	Со-асас	без катали- затора	Mn-асас	Со-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

Выходы светлых во всех процессах, проводимых при одинаковой температуре были сравнимы, с повышением температуры возрастал и выход светлых (рис. 4.20).

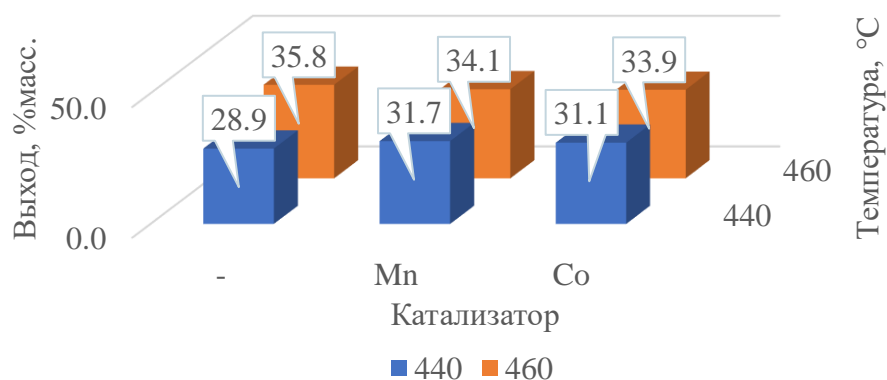


Рис. 4.20. Выход светлых

Константы скорости реакции крекинга с получением светлых нефтепродуктов оценивались с использованием конверсии сырья в светлые нефтепродукты [220]. На рис. 4.2 показаны константы скорости реакции каталитического термокрекинга для всех проведённых экспериментов.

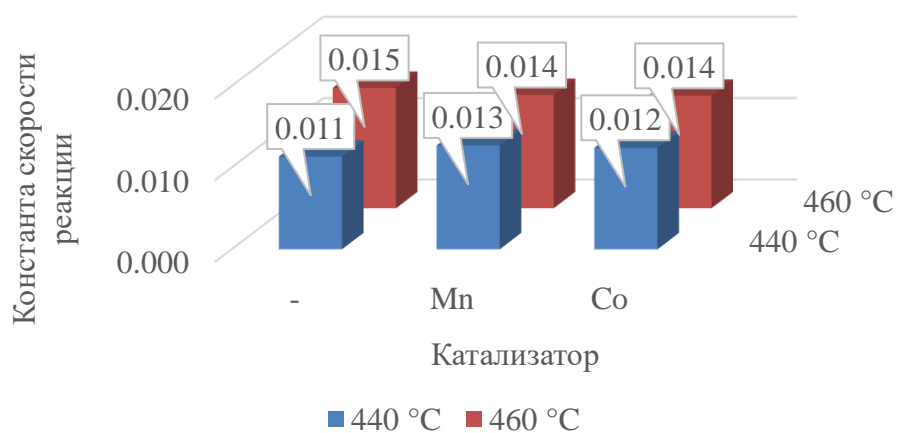


Рис. 4.21. Константа скорости реакции каталитического термокрекинга

Выходы газа при температуре 440 °C выше для некаталитического процесса и для процесса с ацетилацетонатом кобальта, при температуре 460 °C – выше для некаталитического процесса (рис. 4.22). С повышением температуры процесса рос и выход газа.

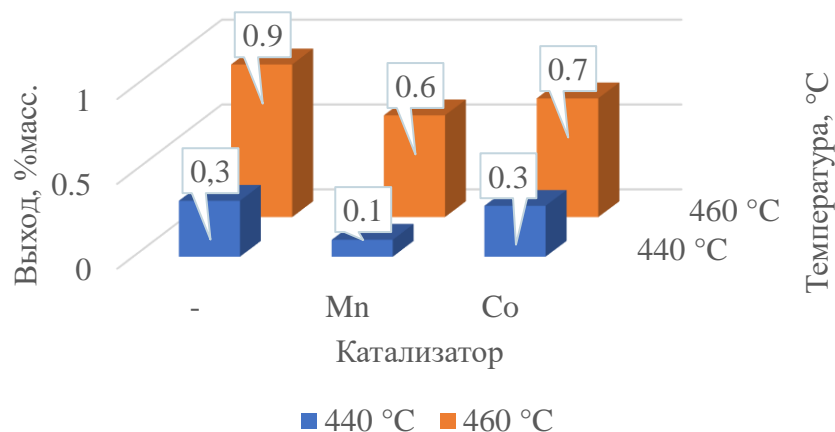


Рис. 4.22. Выход газа

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 (рис. 4.23).

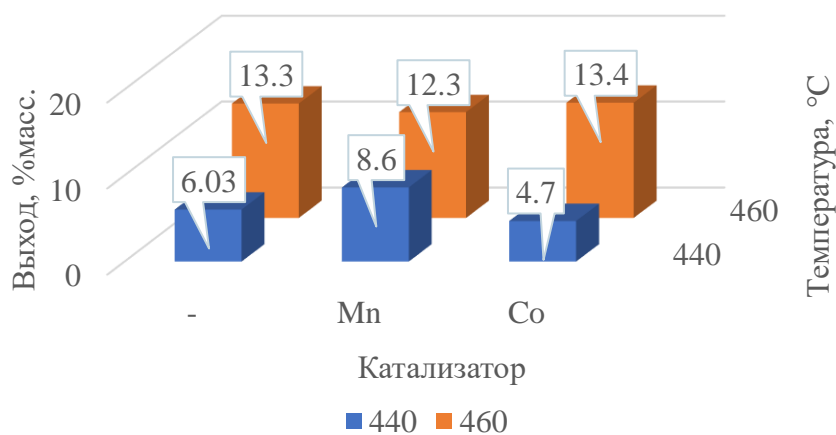


Рис. 4.23. Выход фракции НК-180 °С

Выходы фракций 180-350 °С были сравнимы во всех экспериментах, повышение температуры процесса приводило к незначительному снижению выхода фракции (рис. 4.24).

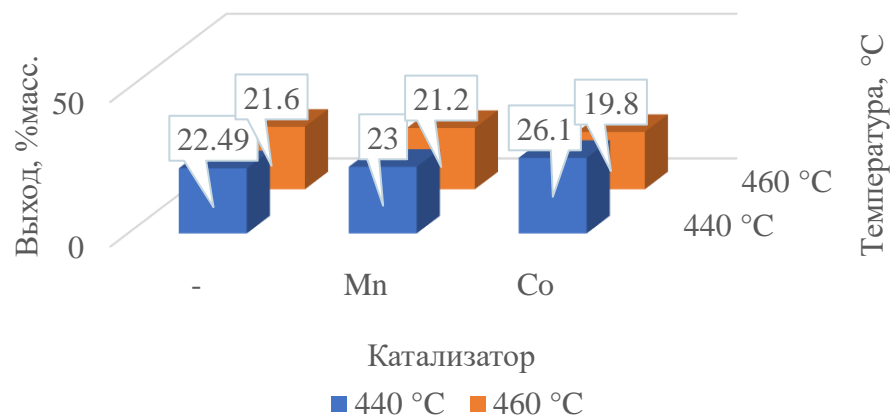


Рис. 4.24. Выход фракции 180-350 °C

Выход фракции >350 °C значительно снижался с повышением температуры процесса, но вместе с тем возрастало содержание кокса (рис. 4.25-4.26).

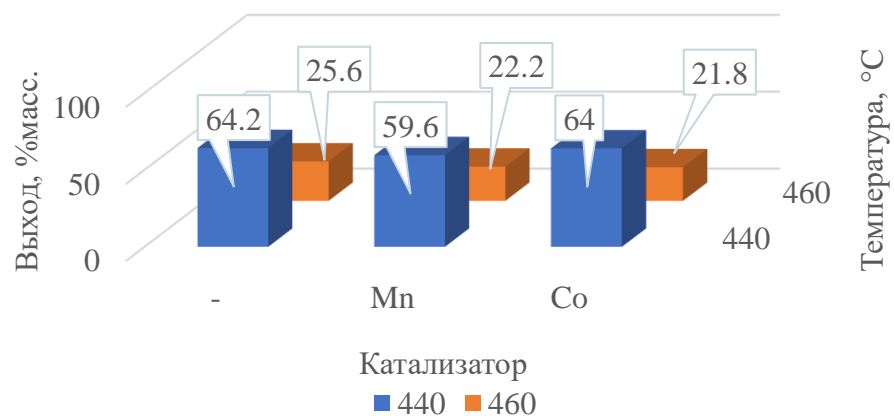


Рис. 4.25. Выход фракции >350 °C

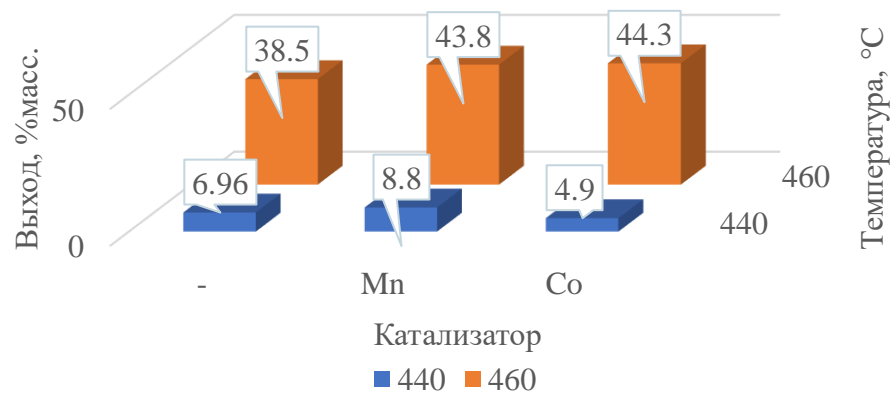


Рис. 4.26. Выход кокса

Компонентный состав газов, полученных в процессе термокаталитического крекинга гудрона с использованием ацетилацетонатов кобальта и марганца, меди, а также в процессе без использования катализатора приведен в табл. 4.7.

Для всех случаев был рассчитан индекс крекинга (ИК). В данной серии экспериментов минимальный индекс крекинга соответствовал эксперименту с использованием ацетилацетоната марганца, эксперимент же с использованием ацетилацетоната кобальта и без использования катализатора показали сравнимые значения. При этом с повышением температуры индекс крекинга для этих экспериментов незначительно снижается, в то время как в экспериментах с ацетилацетонатом марганца индекс крекинга повышается в два раза с ростом температуры. Это объясняется тем, что марганец активен в реакциях дегидрирования, а образующийся *in situ* водород гидрирует затем образующиеся продукты реакции [221, 222].

Физико-химические свойства дистиллятных фракций, полученных в процессе каталитического термокрекинга гудрона приведены в табл. 4.8.

Максимальная плотность бензиновой фракции НК-180 °С наблюдалась для обеих температур в экспериментах с использованием ацетилацетоната кобальта (рис. 4.27).

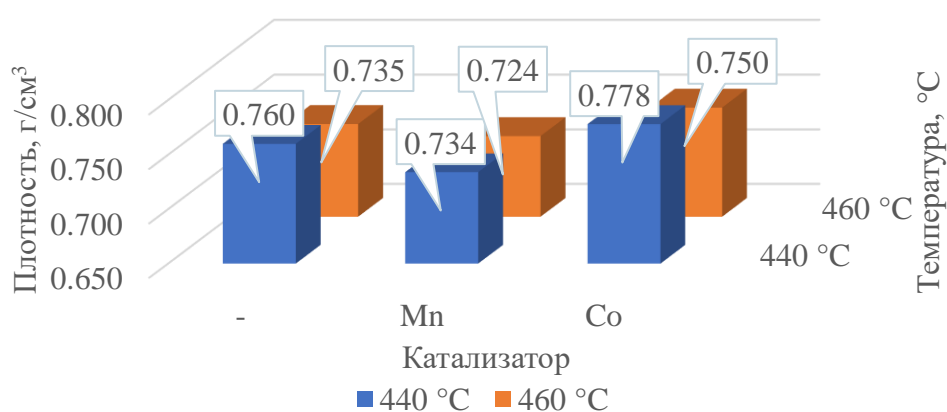


Рис. 4.27. Плотность фракции НК-180 °С

Таблица 4.7

Компонентный состав газов, полученных в процессе термokatалитического крекинга гудрона с использованием ацетилацетонатов марганца и кобальта

Катализатор	без катализатора	Mn-асас	Co-асас	без катализатора	Mn-асас	Co-асас
Температура процесса, °C	440			460		
Выход, %масс.						
Водород	40,2	44,3	60,0	54,7	33,0	48,2
CO	2,7	1,4	11,5	12,3	0,3	0,9
Метан	29,2	33,3	15,4	18,7	42,0	29,0
Этилен	1,2	1,3	0,6	0,7	0,8	0,8
Этан	13,8	14,3	6,7	7,2	14,0	11,6
Сероводород	1,7	1,2	0,5	0,6	0,8	0,8
Пропилен	1,9	1,7	3,4	3,8	6,1	4,1
Пропан	7,9	0,1	0,9	1,0	1,0	2,9
Бутен	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	0,4
Изобутан	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2	0,3
н-бутан	0,7	1,2	0,5	0,5	1,0	0,9
C ₅	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Итого	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0
Индекс крекинга	0,25	0,08	0,23	0,22	0,16	0,21

Таблица 4.8

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

Фракция	Катализатор	Без	Мп-асас	Со-асас	Без	Мп-асас	Со-асас
		катализа- тора			катализа- тора		
	Температура процесса, °С	440			460		
НК-180 °С	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	44	51	51	39	44	41
	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

Йодное число и содержание серы уменьшались с повышением температуры процесса (рис. 4.28-4.29).

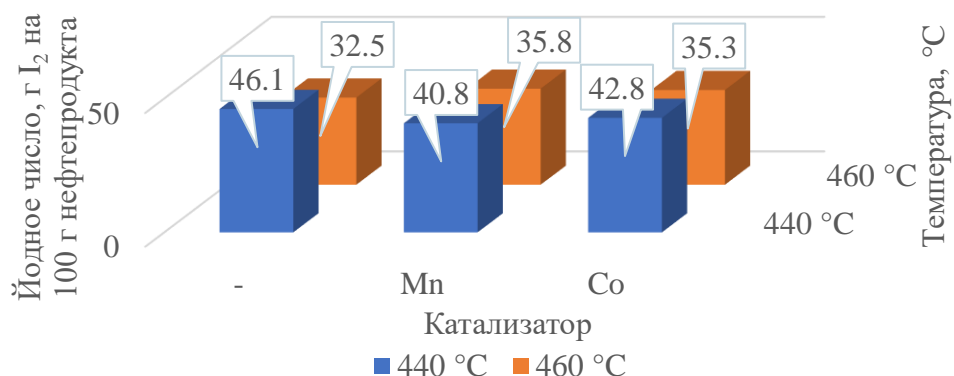


Рис. 4.28. Йодное число фракции НК-180 °C

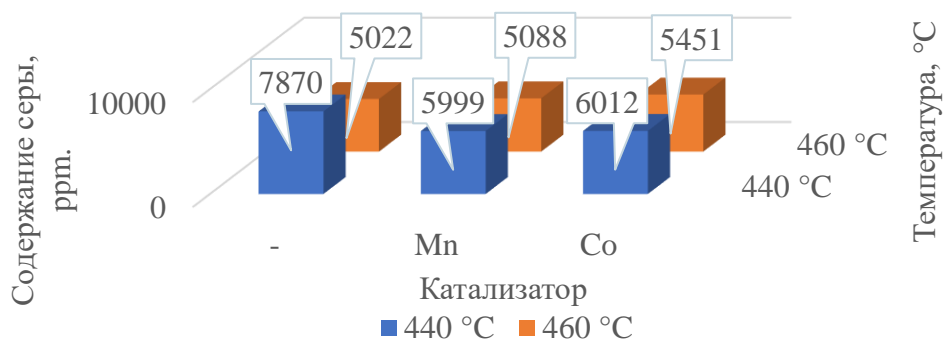


Рис. 4.29. Содержание серы во фракции НК-180 °C

Плотности фракций 180-350 °C во всех экспериментах были сравнимы. Вязкости были сравнимы во всех экспериментах для одной температуры процесса, с ростом температуры вязкость снижалась (рис. 4.30).

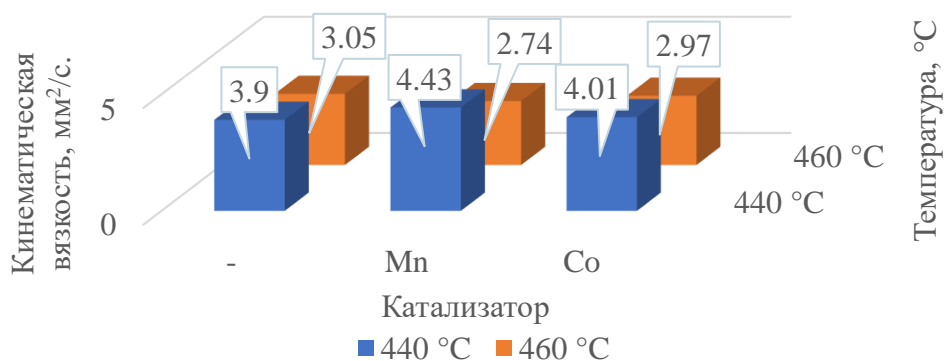


Рис. 4.30. Кинематическая вязкость фракции 180-350 °C

Цетановый индекс и йодное число с повышением температуры процесса снижались (рис. 4.31-4.32).

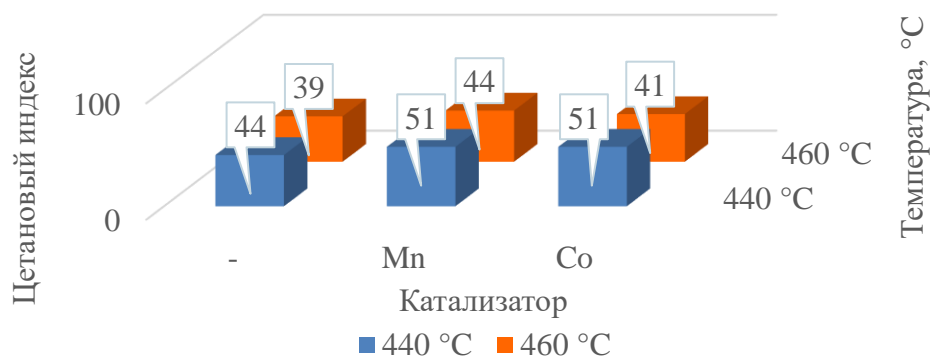


Рис. 4.31. Цетановый индекс фракции 180-350 °С

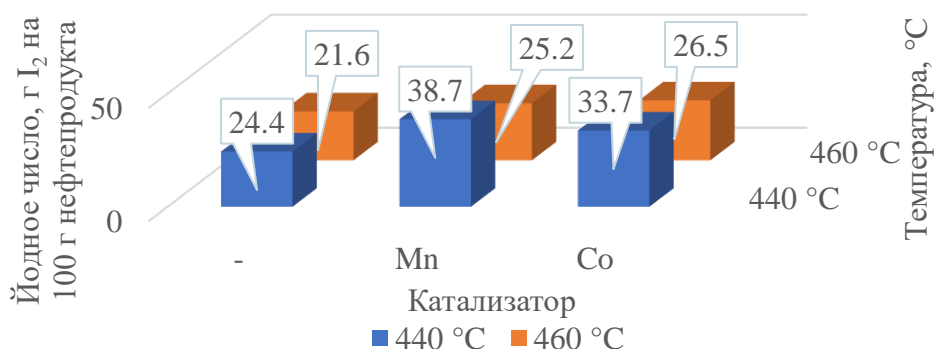


Рис. 4.32. Йодное число фракции 180-350 °С

Содержание серы в некаталитическом процессе практически не изменялось, в то же время при проведении экспериментов с использованием катализаторов с повышением температуры содержание серы уменьшалось (рис. 4.33).

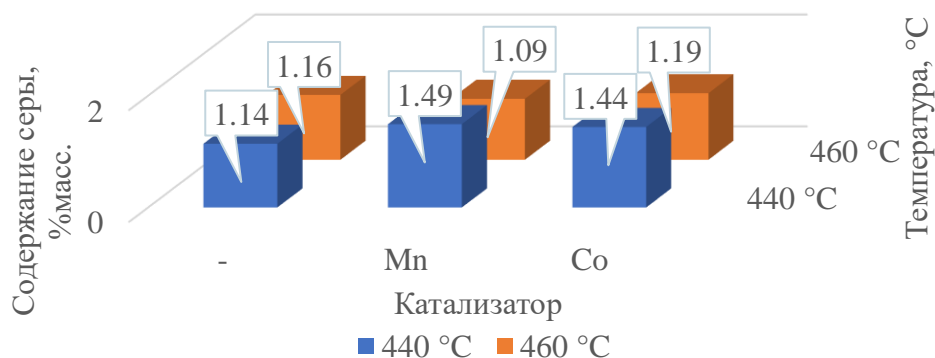


Рис. 4.33. Содержание серы во фракции 180-350 °С

Плотности фракции >350 °С при разных температурах были сравнимы, максимальная плотность наблюдалась в некаталитическом процессе (рис. 4.34).

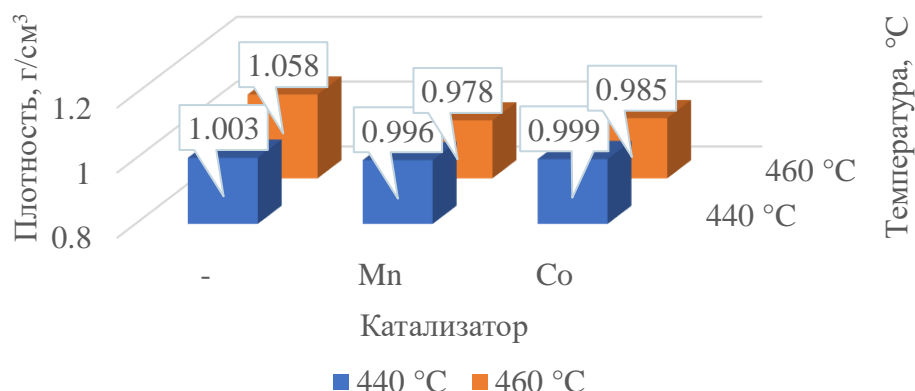


Рис. 4.34. Плотность фракции >350 °С

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

Выводы по главе 4

Исследованы превращения деасфальтизата и гудрона в условиях автоклава при температуре 440-460 °С при автогенном давлении в течение 30 минут 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, изучены выходы полученных продуктов и их физико-химические свойства.

Используемые нефтерастворимые катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов в процессе термокаталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья оказывают влияние как на выходы продуктов, так и на физико-химические свойства по сравнению с термическим процессом. В таких процессах выше выход светлых, меньше выход кокса, в ряде случаев снижается

индекс крекинга. Катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов различных металлов существенно влияют на плотность, содержание серы и азота, увеличивают цетановый индекс и уменьшают йодное число получаемых фракций.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Используемые маслорастворимые катализаторы, формируемые из ацетилацетонатов Fe, Mo, Ni, Co в процессе термокаталитического 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-комплексобразователя. 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 термокаталитического 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Countries OotPE. World oil outlook 2014. Vienna (Austria): OPEC; 2014
- 2 Макаревич, В.Н. Ресурсный потенциал месторождений тяжелых нефтей европейской части Российской Федерации. / В.Н. Макаревич, Н.И. Искрицкая, С.А. Богословский // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7. – № 3. – С. 13.
- 3 Zhang, L. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process. / L. Zhang, Y. Zhang, M.G. El-Din // Water Res. – 2018. – V. 133. – P. 310–318.
- 4 Bari, M.A. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in communities of the Athabasca oil sands region: Sources and screening health risk assessment. / M.A. Bari, W.B. Kindzierski // Environ. Pollut. – 2018. – V. 235. – P. 602–614.
- 5 Castaneda, L.C. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. / L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz, J. Ancheyta // Catal. Tod. – 2014. – V. 220–222. – P. 248–273.
- 6 Капустин, В.М. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. / В.М. Капустин, С.Г. Кукес, Р.Г. Бертолусини - М.: Химия, 1995. – 304 с.
- 7 Rana, M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. / M.S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, et. al. // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 1216–1231.
- 8 Alimohammadi, S. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. / S. Alimohammadi, S. Zendehboudi, L. James // Fuel. – 2019. – V. 252. – P. 753–791.
- 9 Rice, F.O. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. / F.O. Rice // J. Am. Chem. Soc. – 1931. – V. 53. – Iss. 5. – P. 1959–1972

- 10 Ranjbar, M. Pyrolysis and combustion kinetics of crude oils, asphaltenes and resins in relation to thermal recovery processes. / M. Ranjbar, G. Pusch // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* – 1991. – V. 20. – P. 185-196.
- 11 Fakhroleslam, M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation. / M. Fakhroleslam, S.M. Sadrameli // *Fuel.* – 2019. – V. 252.– P. 553–566.
- 12 Renjun, Z. Study on a kinetic model of atmospheric gas oil pyrolysis and coke deposition. / Z. Renjun, L. Qiangkun, M. Sihong, et. // *Indus. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – Iss. 5. – P. 843–847.
- 13 Sundaram, K.M. Modeling of thermal cracking kinetics. I: Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. / K.M. Sundaram, G.F. Froment // *Chem. Eng. Sci.* – 1977. – V. 32. – Iss. 6. – P. 601–608.
- 14 Adam, K. Application of a semi-mechanistic model for cracking unit balance. / K. Adam, Z. Petr, B. Zdenek, et. al. // *Chem. Eng. Technol.* – 2015. – V. 38. – Iss. 4. – P. 609–618.
- 15 Moldoveanu, S.C. Pyrolysis of Organic Molecules (Second Edition). Chapter 7 - Pyrolysis of Thiols and Sulfides. / S.C. Moldoveanu – 2019. – P. 321-325.
- 16 Moldoveanu, S.C. Pyrolysis of Organic Molecules (Second Edition). Chapter 16 - Pyrolysis of Aromatic Heterocyclic Compounds. / S.C. Moldoveanu – 2019. – P. 715-762.
- 17 Moldoveanu, S.C., Pyrolysis of Organic Molecules (Second Edition), Chapter 8 - Pyrolysis of Amines and Imines. / S.C. Moldoveanu – 2019. – P. 327-347.
- 18 Muhammad, A.B. Empirical investigation of precipitation of hexadecanoic acid from toluene/brine system: Implication to naphthenic acid precipitation from crude oils. / A.B. Muhammad, A. Attahiru // *J. Dispersion. Sci. Technol.* – 2017. – V. 38. – Iss. 4. – P. 545–550.

- 19 Hughes, S.A. Comparison of methods for determination of total oil sands-derived naphthenic acids in water samples. / S.A. Hughes, R. Huang, A. Mahaffey, et. al. // *Chemosphere*. – 2017. – V. 187. – P. 376–384.
- 20 Headley, J.V. Characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands using electrospray ionization: the significant influence of solvents. / J.V. Headley, K.M. Peru, M.P. Barrow, et. al. // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – Iss. 16. – P. 6222–6229.
- 21 Wu, Ch. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. / Ch. Wu, Al. de Visscher, I.D. Gates // *Fuel*. – 2019. – V. 253. – P. 1229–1246.
- 22 del Rio, L. Degradation of naphthenic acids by sediment micro-organisms. / L. del Rio, A. Hadwin, L. Pinto, et. al. // *J. Appl. Microbiol.* – 2006. – V. 101. – Iss. 5. – P. 1049–1061.
- 23 Rowland, S.J. Diamonds in the rough: identification of individual naphthenic acids in oil sands process water. / S.J. Rowland, A.G. Scarlett, D. Jones, et. al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 45. – Iss. 7. – P. 3154–3159
- 24 Clemente, J.S. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. / J.S. Clemente, P.M. Fedorak // *Chemosphere*. – 2005. – V. 60. – Iss. 5. – P. 585–600.
- 25 Anderson, J. Effectiveness of ozonation treatment in eliminating toxicity of oil sands process-affected water to *Chironomus dilutus*. / J. Anderson, S. Wiseman, N. Wang, et. al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 46. – Iss. 1. – P. 486–493.
- 26 Clemente, J.S. A statistical comparison of naphthenic acids characterized by gas chromatography–mass spectrometry. / J.S. Clemente, N. Prasad, M.D. Mac Kinnon, et. al. // *Chemosphere*. – 2003. – V. 50. – Iss. 10. – P. 1265–1274.
- 27 Clemente, J.S. Development of a high performance liquid chromatography method to monitor the biodegradation of naphthenic acids. / J.S. Clemente, T.-

- W. Yen, P.M. Fedorak // *J. Environ. Eng. Sci.* 2003. – V. 2. – Iss. 3. – P. 177–186.
- 28 Mohammed, M.A. Naphthenic acid extraction and characterization from naphthenate field deposits and crude oils using ESMS and APCI-MS. / M.A. Mohammed, K.S. Sorbie // *Colloids Surf. A.* – 2009. – V. 349. – Iss. 1–3. – P. 1–18.
- 29 Grewer, D.M. Naphthenic acids and other acid extractables in water samples from Alberta: what is being measured? / D.M. Grewer, R.F. Young, R.M. Whittal, et. al. // *Sci. Total. Environ.* – 2010. – V. 408. – Iss. 23. – P. 5997–6010.
- 30 Wang, Y.-Z. Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification. / Y.-Z. Wang, J.-Y. Li, X.-Y. Sun, et. al. // *Fuel.* – 2014. – V. 116. – P. 723–728.
- 31 Barros, E.V. Study of degradation of acid crude oil by high resolution analytical techniques. / E.V. Barros, H.P. Dias, A.O. Gomes, et. al. // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2017. – V. 154. – P. 194–203.
- 32 Dias, H.P. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. / H.P. Dias, G.R. Gonçalves, J.C. Freitas, et al. // *Fuel.* – 2015. – V. 158. – P. 113–121.
- 33 Yang, B. Thermal transformation of acid compounds in high TAN crude oil. / B. Yang, C. Xu, S. Zhao, et. al. // *Sci. China Chem.* – 2013. – V. 56. – Iss. 7. – P. 848–855.
- 34 Smith, D.F. Effect of thermal treatment on acidic organic species from Athabasca bitumen heavy vacuum gas oil, analyzed by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. / D.F. Smith, R.P. Rodgers, P. Rahimi, et. al. // *Energy Fuels.* – 2008. – V. 23. – Iss. 1. – P. 314–319.
- 35 Winter, K. The thermal decomposition of benzoic acid. / K. Winter, D. Barton // *Can. J. Chem.* – 1970. – V. 48. – Iss. 24. – P. 797–801.

- 36 Anderson, K. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. / K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, et. al. // *Fuel*. – 2013. – V. 108. – P. 715–722.
- 37 Lee, Y.H. Removal of benzoic acid in heavy oils by esterification using modified ferrierite: roles of brønsted and lewis acid sites. / Y.H. Lee, J.Y. Park, S.Y. Park, et al. // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – Iss. 7. – P. 5391–5397.
- 38 Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
- 39 Speight, J.G. Petroleum asphaltenes – Part 1 – Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. / J.G. Speight // *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energ. Nouv.* – 2004. – V. 59. – Iss. 5. – P. 467–477.
- 40 Langevin, D. Interfacial behavior of asphaltenes. / D. Langevin, J.-F. Argillier // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 2016. – V. 233. – P. 83-93.
- 41 Пунанова, С.А. Микроэлементы нафтидов в процессе онтогенеза углеводородов в связи с нефтегазоносностью. / С.А. Пунанова. – Дисс. ... д.г.-м.н. – М, ИПНГ. – 2017.
- 42 Ali, M.F. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. / M.F. Ali, S. Abbas // *Fuel Proc. Tech.* – 2006. – V. 87. – P. 573–584.
- 43 Silva, F.B. Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from Brazilian vacuum residues. / F.B. Silva, M.J.O.C. Guimarães, P.R. Seidl, et. al. // *Braz. J. Petrol. Gas.* – 2013. – V. 7. – P. 107–118.
- 44 Saboorian-Jooybari, H. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: half-century studies. / H. Saboorian-Jooybari, M. Dejam, Z. Chen // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2016. – V. 142. – P. 85–100.
- 45 Gawęł, B. Elemental composition and Fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions. / B. Gawęł, M. Eftekhardakhah, G. Øye // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – Iss. 2. – P. 997–1003.

- 46 Rogel, E. Atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization coupled to fourier transform ion cyclotron resonance massspectrometry to characterize asphaltene solubility fractions: studying the link between molecular composition and physical behavior. / E. Rogel, M. Moir, M. Witt // *Energy Fuels* – 2015. – V. 29. – Iss. 7. – P. 4201–4209.
- 47 Speight, J.G. *The chemistry and technology of petroleum.* / J.G. Speight – CRC Press. – 2014. – 953 p.
- 48 Mc Kenna, A.M., et al. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation. / A.M. Mc Kenna // *Energy Fuels*. – 2013. – V. 27. – Iss. 3. – P. 1246–1256.
- 49 Hemmati-Sarapardeh, A. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: the roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. / A. Hemmati-Sarapardeh, B. Dabir, M. Ahmadi et al. // *J. Mol. Liq.* – 2018. – V. 264. – P. 410–424.
- 50 Mullins, O.C. *The Asphaltenes.* / O.C. Mullins // *Ann. Rev. Analyt. Chem.* – 2011. – V. 4. – Iss. 1. – P. 393–418.
- 51 Schuler, B. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. / B. Schuler, G. Meyer, D. Peña, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – Iss. 31. – P. 9870–9876.
- 52 Speight, J.G. *Handbook of petroleum analysis.* / J.G. Speight. – New York: John Wiley & Sons. – 2001. – 512 p.
- 53 Trejo, F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta // *Catal Today*. – 2010. – V. 150 – P. 272–278.
- 54 Ali, F.M. Thermal decomposition of Saudi crude oil asphaltenes. / F.M. Ali, M. Saleem // *Fuel Sci. Technol. Int.* – 1991. – V. 9. – P. 461-484.
- 55 Speight, J.G. *Petroleum Chemistry and Refining. Chapter 5.* / J.G. Speight // – Washington DC: Taylor & Francis Publishers. – 1997. – 273 p.

- 56 Seifzadeh, H.S. Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide. / H.S. Seifzadeh, M.R. Rahimpour, S. Raeissi, et. // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 228. – P. 1158–1167.
- 57 Kazem, B. Investigation of coil outlet temperature effect on the performance of naphtha cracking furnace. / B. Kazem, D. Ourmazd, H. Marziyeh, et. al. // Chem. Eng. Res. Des. – 2015. – V. 94. – P. 307–316.
- 58 van Geem, K.M. Coke formation in the transfer line exchanger during steam cracking of hydrocarbons. / K.M. van Geem, I. Dhuyvetter, S. Prokopiev, et.al. // Indus. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48. – Iss. 23. – P. 10343–10358.
- 59 Bach, G. Transfer-line heat exchanger fouling during pyrolysis of hydrocarbons. 1. Deposits from dry cracked gases. / G. Bach, G. Zimmermann, F.-D. Kopinke, et. al. // Indus. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34. – Iss. 4. – P. 1132–1139.
- 60 Gregoli, A.A. Production of Synthetic Crude oil from Heavy Hydrocarbons Recovered by in Situ Hydrovisbreaking. / A.A. Gregoli, D.P. Rimmer // U.S. Patent 6016868A, 25.01.2000
- 61 Лядов, А.С. Добыча и переработка тяжелых нефтей - проблемы и перспективы (обзор). / А.С. Лядов, Н.Н. Петрухина // ЖПХ. – 2018. – Т. 91. – № 12. – С. 1683-1692.
- 62 Туманян, Б.П. Акватермолиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации. / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова и др. // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – №11. – С. 1145-1175.
- 63 Al-Muntaser, A.A. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study. / A.A. Al-Muntaser, M.A. Varfolomeev, M.A. Suwaid, et. al. // Fuel. – 2021. – V. 283. – P. 118957.

- 64 Alemán-Vázquez, L.O. Use of hydrogen donors for partial upgrading of heavy petroleum. / L.O. Alemán-Vázquez, P. Torres-Mancera, J. Ancheyta, et. al. // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – P. 9050–9060.
- 65 Gyulmaliev, A.M. Donor capacity of hydroaromatic compounds. / A.M. Gyulmaliev, A.S. Maloletnev, E.E. Magomadov, et. al. // *Sol. Fuel.Chem.* – 2012. – V. 46. – P. 205–211.
- 66 Fujimoto, K. Liquid phase hydrogenolysis of thiophene by decaline as hydrogen donor with metal supported active carbon catalysts. / K. Fujimoto, A. Ohno, T. Kunugi // *Stud. In Surf. Sci. Catal.* – 1983. – V. 17. – P. 241–249.
- 67 Billmers, R. Hydrogen Transfer between anthracene structures. / R. Billmers, L.L. Griffith, S.E. Stein // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 517–523.
- 68 Zhao, F. The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoirs conditions. / F. Zhao, X. Wang, Y. Wang, et. al. // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2014. – V. 6. – Iss. 5 – P. 2037–2041.
- 69 Scott, C.E. Upgrading of Hamaca crude oil using formic acid as hydrogen precursor under steam injection conditions. / C.E. Scott, O. Delgado, C. Bolivar // *Acs. Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2003. – V. 48. – P. 52–53.
- 70 Зырянова, П.И. Исследование направления превращений смолисто-асфальтовых компонентов мазута в среде сверхкритического изопропилового спирта. / П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова // XXII Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке». – 2022. – Т. 2. – С. 52-53.
- 71 Baccud, R. Dispersed phase catalysis: Past and future. Celebrating one century of industrial development. / R. Baccud // *Fuel*. – 2014. – V. 117. – P. 624–632.
- 72 Lacroix, M. Hydrogenating properties of unsupported transition metal sulfides. / M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, et. al. // *J. Catal.* – 1989. – V. 120. – Iss. 2. – P. 473–477.
- 73 Guo, K. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. / K. Guo, H. Li, Zh. Yu // *Fuel*. – 2016. – V. 185. – P. 886–902.

- 74 Rivas, O.R. Experimental evaluation of transition metals salt solutions as additives in steam recovery processes. / O.R. Rivas, R.E. Campos, L.G. Borges // In: SPE Annual technical conference and exhibition. Houston (Texas): Society of Petroleum Engineers. – 1988.
- 75 Clark, P.D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 3. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with vanadyl and nickel salts. / P.D. Clark, J.B. Hyne // Fuel. – 1984. – V. 63. – Iss. 12. – P. 1649–1654.
- 76 Clark, P.D. The chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oils: 4. The high-temperature reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with aqueous solutions of aluminium and first-row transition-metal cations. / P.D. Clark, N.I. Dowling, J.B. Hyne // Fuel. – 1987. – V. 66. – Iss. 10. – P. 1353–1357.
- 77 Clark, P.D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 5. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with aqueous group VIII B metal species at high temperature. / P.D. Clark, N.I. Dowling, K.L. Lesage, et. al. // Fuel. – 1987. – V. 66. – Iss. 12. – P. 1699–1702.
- 78 Clark, P.D. Studies on the upgrading of bituminous oils with water and transition metal catalysts. / P.D. Clark, M.J. Kirk // Energy Fuels. – 1994. – V. 8. – Iss. 2. – P. 380–387.
- 79 Zhong, L.G. Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions. / L.G. Zhong, Y.J. Liu, H.F. Fan, et. al. // In: SPE international improved oil recovery conference in Asia Pacific. Kuala Lumpur (Malaysia): Society of Petroleum Engineers. – 2003.
- 80 Liu, Y. The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation. / Y. Liu, H. Fan // Energy Fuels. – 2002. – V. 16. – Iss. 4. – P. 842–846.

- 81 Fan, Z. Upgrading and viscosity reduction of super heavy oil by aquathermolysis with hydrogen donor. / Z. Fan, F. Zhao, J. Wang, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. – 2006. – V. 34. – Iss. 3. – P. 315–318.
- 82 Wen, S. A study on catalytic aquathermolysis of heavy crude oil during steam stimulation. / S. Wen, Y. Zhao, Y. Liu, et. al. // In: International symposium on oil field chemistry. Houston (Texas, U.S.A.): Society of Petroleum Engineers. – 2007.
- 83 Zhao, X.F. Behaviors of oil-soluble catalyst for aquathermolysis of heavy oil. / X.F. Zhao, X.H. Tan, Y. Liu // Ind. Catal. – 2008. – V. 16. – Iss. 11. – P. 31–34.
- 84 Xu, H.X. Mechanism of underground heavy oil catalytic aquathermolysis. / H.X. Xu, C.S. Pu, F.P. Wu // J. Fuel Chem. Technol. – 2012. – V. 40. – Iss. 10. – P. 1206–1211.
- 85 Zhao, F. Using hydrogen donor with oil-soluble catalysts for upgrading heavy oil. / F. Zhao, Y. Liu, Z. Fu, et. al. // Russ. J. Appl. Chem. – 2015. – V. 87. – Iss. 10. – P. 1498–1506.
- 86 Chen, Y. Laboratory experiments and field tests of an amphiphilic metallic chelate for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / Y. Chen, Y. Wang, C. Wu, et. al. // Energy Fuels. – 2008. – V. 22. – Iss. 3. – P. 1502–1508.
- 87 Chen, Y. Gemini catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / Y. Chen, C. Yang, Y. Wang // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2010. – V. 89. – Iss. 2. – P. 159–165.
- 88 Chao, K. Laboratory experiments and field test of adifunctional catalyst for catalytic aquathermolysis of heavy oil. / K. Chao, Y. Chen, H. Liu, et. al. // Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – Iss. 2. – P. 1152–1159.
- 89 Wang, Y. Mechanism of catalytic aquathermolysis: influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe^{3+} and Mo^{6+} . / Y. Wang, Y. Chen, J. He, et. al. // Energy Fuels. – 2010. – V. 24. – Iss. 3. – P. 1502–1510.

- 90 Wu, C. In situ upgrading extra-heavy oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new catalyst based an amphiphilic molybdenum chelate. / C. Wu, G. Lei, C. Yao, et. al. // In: International oil and gas conference and exhibition in China. Beijing (China): Society of Petroleum Engineers. – 2010.
- 91 Wu, C. Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst. / C. Wu, G.L. Lei, C.J. Yao, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. – 2010. – V. 38. – Iss. 6. – P. 684–690.
- 92 Chao, K. Upgrading and visbreaking of superheavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper. / K. Chao, Y. Chen, J. Li, et. al. // Fuel Proc. Technol. – 2012. – V. 104. – P. 174–180.
- 93 Desouky, S. Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil. / S. Desouky, A.A. Sabagh, M. Betiha, et.al. // Inter. J. Chem. Mater. Sci. Eng. – 2013. – V. 7. – Iss. 8. – P. 286–291.
- 94 Wang, J. Aquathermolysis of heavy crude oil with amphiphilic nickel and iron catalysts. / J. Wang, L. Liu, L. Zhang, et. al. // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – Iss. 12. – P. 7440–7447.
- 95 Fan, H. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils. / H. Fan, Y. Zhang, Y. Lin // Fuel. – 2004. – V. 83. – Iss. 14–15. – P. 2035–2039.
- 96 Merissa, S. Preliminary study of natural zeolite as catalyst for decreasing the viscosity of heavy oil. / S. Merissa, P. Fitriani, F. Iskandar, et. al. // In: Padjadjaran international physics symposium. Universitas Padjadjaran, West Java-Indonesia: AIP Publishing LLC. – 2013. – P. 131–134.
- 97 Chen, Y. The viscosity reduction of nano-keggin- $K_3PMo_{12}O_{40}$ in catalytic aquathermolysis of heavy oil. / Y. Chen, Y. Wang, J. Lu, et. al. // Fuel. – 2009. – V. 88. – Iss. 8. – P. 1426–1434.
- 98 Jing, P. Visbreaking of heavy petroleum oil catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 solid super-acid doped with Ni^{2+} or Sn^{2+} . / P/ Jing, Q. Li, M. Han, et. al. // Front. Chem. Eng. China. – 2008. – V. 2. – Iss. 2. – P. 186–190.

- 99 Wang, H. Supporting tungsten oxide on zirconia by hydrothermal and impregnation methods and its use as a catalyst to reduce the viscosity of heavy crude oil. / H. Wang, Y. Wu, L. He, et. al. // *Energy Fuels*. – 2012. – V. 26. – Iss. 11. – P. 6518–6527.
- 100 Zhao, F. Study on hydrogen donors catalytic upgrading of heavy oil using ultradispersed catalyst. / F. Zhao, J. Huang, M. Li, S. Liu, et. al. // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2015. – V. 7. – Iss. 4. – P. 1370–1377.
- 101 Ovalles, C. Use of a dispersed iron catalyst for upgrading extra-heavy crude oil using methane as source of hydrogen. / C. Ovalles, E. Filgueiras, A. Morales, et. al. // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – Iss. 8. – P. 887–892.
- 102 Li, W. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aquathermolysis. / W. Li, J.H. Zhu, J.H. Qi // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2007. – V. 35. – Iss. 2. – P. 176–180.
- 103 Wu, C. The use of a nano-nickel catalyst for upgrading extra-heavy oil by an aquathermolysis treatment under steam injection conditions. / C. Wu, J. Su, R. Zhang, et. al. // *Petrol. Sci. Technol.* – 2013. – V. 31. – Iss. 21. – P. 2211–2218.
- 104 Alkhalidi, S. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst. / S. Alkhalidi, M.M. Husein // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – Iss. 1. – P. 643–649.
- 105 Hendraningrat, L. Experimental investigation of decalin and metal nanoparticles-assisted bitumen upgrading during catalytic aquathermolysis. / L. Hendraningrat, Y. Souraki, O. Torsater // In: *SPE/EAGE European unconventional conference and exhibition*. Vienna (Austria): Society of Petroleum Engineers. – 2014.
- 106 Ovalles, C. Downhole upgrading of Orinoco bas in extra-heavy crude oil using hydrogen donors under steam injection conditions. Effect of the presence of iron nanocatalysts. / C. Ovalles, V. Rivero, A. Salazar // *Catalysts*. – 2015. – V. 5. – Iss. 1. – P. 286–297.

- 107 Galarraga, C.E. Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysts at near in-reservoir conditions. / C.E. Galarraga, P.P. Almao // *Energy Fuels*. – 2010. – V. 24. – Iss. 4. – P. 2383–2389.
- 108 Hashemi, R. Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: a study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery. / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almao // *Energy Fuels*. – 2013. – V. 27. – Iss. 4. – P. 2194–2201.
- 109 Hashemi, R. In situ upgrading of Athabasca bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed-bed column: Part 1. Produced liquid quality enhancement. / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almao // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – Iss. 2. – P. 1338–1350.
- 110 Liu, X. Preparation of silica-supported nano Fe/Ni alloy and its application in viscosity reduction of heavy oil. / X. Liu, Z. Yang, M. Zhao, et. al. // *MicroNano Lett.* – 2015. – V. 10. – Iss. 3. – P. 167–171.
- 111 Shen, Y. Oil sludge recycling by ash catalyzed pyrolysis-reforming processes. / Y. Shen, X. Chen, J. Wang, et. al. // *Fuel*. – 2016. – V. 182. – P. 871-878.
- 112 Hu, G. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. / G. Hu, J. Li, X. Zhang, et. al. // *J. Environ. Manag.* – 2017. – V. 192. – P. 234-242.
- 113 Lin, B. Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality. / B. Lin, Q. Huang, Y. Chi // *Fuel. Proc. Technol.* – 2018. – V. 177. – P. 275-282.
- 114 Wang, S. Effect of chemical treatment on Ni/fly-ash catalysts in methane reforming with carbon dioxide. / S. Wang, G.Q. Lu // *Stud. in surf. sci. and catal.* – 2007. – V. 167. – P. 275–280.
- 115 Maenami, H. Electron microscopy and phase analysis of fly ash from pressurized fluidized bed combustion. / H. Maenami, N. Isu, E.H. Ishida, et. al. // *Cem. Concr. Res.* – 2004. – V. 34. – Iss. 5. – P. 781–788.

- 116 Goodarzi, F. Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. / F. Goodarzi // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – Iss. 10-11 – P. 1418–1427.
- 117 Moreno, N. Physicochemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. / N. Moreno, X. Querol, J.M. Andres, et. al. // *Fuel*. – 2005. – V. 84. – Iss. 11. – P. 1351–1363.
- 118 Ovalles, C. Upgrading of extra-heavy crude oil by direct use of methane in the presence of water. / C. Ovalles, A. Hamana, I. Rojas, et. al. // *Fuel*. – 1995. – V. 74. – Iss. 8. – P. 1162–1168.
- 119 Ovalles, C. Downhole upgrading of extra-heavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions. / C. Ovalles, C. Vallejos, T. Vasquez, et al. // *Petrol. Sci. Technol.* – 2003. – V. 21. – Iss. 1–2. – P. 255–274.
- 120 Li, J. Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions: Cu^{2+} and Fe^{3+} . / J. Li, Y. Chen, H. Liu, et. al. // *Energy Fuels*. – 2013. – V. 27. – Iss. 5. – P. 2555–2562.
- 121 Pecoraro, T.A. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. / T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli // *J. Catal.* – 1981. – V. 67. – P. 430–445.
- 122 Lei, J. Effect of metal ions on light gas oil upgrading over nano dispersed MoS_x catalysts using in situ H_2 . / J. Lei, A. Abdulaziz, F.T.T. Ng // *ACS Symp. Ser.* – 2012. – V. 1092. – P. 37–49.
- 123 Claydon, R. A Mechanistic Study of Layered-Double Hydroxide (LDH)-Derived Nickel-Enriched Mixed Oxide (Ni-MMO) in Ultradispersed Catalytic Pyrolysis of Heavy Oil and Related Petroleum Coke Formation. / R. Claydon, J. Wood // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – P. 10820–10832.
- 124 Foroozesh, J. Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery. / J. Foroozesh, S. Kumar // *J. Mol. Liq.* – 2020. – V. 316. – P. 113876.

- 125 Panariti, N. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 1. Catalysts activity and selectivity. / N. Panariti, A. del Bianco, G. del Piero, et. al. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 204. – P. 203–213.
- 126 Suwaid, M.A. In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal-based catalysts. / M.A. Suwaid, M.A. Varfolomeev, A.A. Al-muntaser, et. al. // *Fuel.* – 2020. – V. 281. – P. 118753.
- 127 Kadieva, M.K. Ex-situ synthesis and study of nanosized Mo-containing catalyst for petroleum residue hydro-conversion. / M.K. Kadieva, A.L. Maximov, K.M. Kadiev // *Catalysts.* – 2019. – V. 9. – P. 649.
- 128 Zou, R. Spherical poly(vinyl imidazole)brushes loading nickel cations as nanocatalysts for aquathermolysis of heavy crude oil. / R. Zou, J. Xu, S. Kuffner, et. al. // *Energy Fuels.* – 2019. – V. 33. – P. 998–1006.
- 129 Тополюк, Ю.А. Каталитическая активность полученных in-situ MoWNi-сульфидов в реакциях гидрирования ароматических углеводородов / Ю.А. Тополюк, А.Л. Максимов, Ю.Г. Колягин // *ЖФХ.* – 2017. – Т. 91. – № 2. – С. 205–212.
- 130 Петрухина, Н.Н. Никель- и кобальтмолибденовые сульфидные катализаторы гидрирования и гидрообессеривания, полученные in-situ из биметаллических прекурсоров. / Н.Н. Петрухина, И.А. Сизова, А.Л. Максимов // *Катализ в пр-ти.* – 2017. – №2. – С. 111-119.
- 131 Bano, S. Heavy oil hydroprocessing: Effect of nanostructured morphologies of MoS₂ as catalyst. / S. Bano, S.W. Ahmad, S.I. Woo, et. al. // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2015. – V. 114. – P. 473–487.
- 132 Хаджиев, С.Н. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора. / С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Л.А. Зекель и др. // *Наногетер. катализ.* – 2018. – Т. 3. – №1. – С. 18-24.
- 133 Contreras, C. Effect of particle size on the HDS activity of molybdenum sulfide. / C. Contreras, F. Isquierdo, P. Pereira-Almao, et. al. // *J. Nanotechnol.* – 2016.

- 134 Сизова, И.А. Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров. / И.А. Сизова, А.Б. Куликов, М.И. Онищенко и др. // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – №1. – С. 52-58.
- 135 Yi, Y. Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. / Y. Yi, S. Li, F. Ding, et. al. // Petrol. Sci. – 2009. – V. 6. – Iss. 2. – P. 194–200.
- 136 Чжао, Ф. Исследование каталитического аквагермолиза тяжелой нефти в присутствии донора водорода. / Ф. Чжао, Ю. Лю, Ю. Ву и др. // ХТТМ. – 2012. – №4 (572). – С. 16-21.
- 137 Петрухина, Н.Н. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом аквагермолизе. / Н.Н. Петрухина, Г.П. Каюкова, Г.В. Романов и др. // ХТТМ. – 2014. – №4 (584). – С. 30-37.
- 138 Галухин, А.В. Влияние каталитического аквагермолиза на высокомолекулярные компоненты тяжелой нефти Ашальчинского месторождения. / А.В. Галухин, А.А. Ерохин, Д.К. Нургалиев // ХТТМ. – 2014. – № 6 (586). – С. 67-69.
- 139 Wu, C. The use of amphiphilic nickel chelate for catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil under steam injection conditions. / C. Wu, J. Su, R. Zhang, et. al. // Energy Sources Part A. – 2014. – V. 36. – Iss. 13. – P. 1437–1444.
- 140 Hune, J.B. Aquathermolysis of heavy oils. / J.B. Hune, J.W. Greidanus, J.D. Tyrer, et. al. // Rev. Tec. Intever. – 1982. – V. 2. – P. 87–94.
- 141 Добрынкин, Н.М. Каталитические окислительно-восстановительные превращения в матрицах горных пород. / Н.М. Добрынкин, М.В. Батыгина, А.С. Носков // Катализ в пр-ти. – 2017. – №6. – С. 436-441.
- 142 Петров, С.М. Исследование реологических свойств продуктов термической обработки битуминозной нефти в присутствии породообразующих минералов. / С.М. Петров, Я.И.И. Абделсалам, А.В. Вахин и др. // ХТТМ. – 2015. – № 1 (587). – С. 79-82.

- 143 Kayukova, G.P. Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe-Co-Cu catalyst and kaolin. / G.P. Kayukova, A.M. Mikhailova, I.P. Kosachev, et. al. // *Energy Fuels*. – 2018. – V. 32. – P. 6488–6497.
- 144 Fan, H.F. Studies on the synergetic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils. / H.F. Fan, Y.J. Liu, L.G. Zhong // *Energy Fuels*. – 2001. – V. 15. – Iss. 6. – P. 1475–1479.
- 145 Monin, J.C. Thermal cracking of heavy-oil/mineral matrix systems. / J.C. Monin, A. Audibert // *SPE Reserv. Eng.* – 1988. – V. 3. – Iss. 4. – P. 1243–1250.
- 146 Junaid, A.S.M. Integrated extraction and low severity upgrading of oil sands bitumen by activated natural zeolite catalysts. / A.S.M. Junaid, C. Street, W. Wang, et. al. // *Fuel*. – 2012. – V. 94. – Iss. 1. – P. 457–464.
- 147 Junaid, A.S.M. Viscosity reduction and upgrading of Athabasca oil sands bitumen by natural zeolite cracking. / A.S.M. Junaid, W. Wang, C. Street, et al. // *Inter. J. Chem. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – V. 4. – Iss. 9. – P. 33–38.
- 148 Junaid, A.S.M. On the role of water in natural-zeolite-catalyzed cracking of Athabasca oil sands bitumen. / A.S.M. Junaid, M.M. Rahman, G. Rocha, et.al. // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – Iss. 5. – P. 3367–3376.
- 149 Strausz, O.P. Upgrading of Alberta's heavy oils by superacid-catalyzed hydrocracking. / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, J.D. Payzant, et. al. // *Energy Fuels*. – 1999. – V. 13. – Iss. 3. – P. 558–569.
- 150 Chen, Y. GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$. / Y. Chen, J. He, Y. Wang, et. al. // *Energy*. – 2010. – V. 35. – Iss. 8. – P. 3454–3460.
- 151 Ovalles, C. Use of a dispersed molybdenum catalyst and mechanistic studies for upgrading extra heavy crude oil using methane as source of hydrogen. / C.

- Ovalles, E. Filgueiras, A. Morales, et. al. // *Energy Fuels*. – 1998. – V. 12. – Iss. 2. – P. 379–385.
- 152 Shokrlu, Y.H. Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. / Y.H. Shokrlu, T. Babadagli // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2014. – V. 119. – P. 210–220.
- 153 Yang, Z. Preparation of silica supported nanoscale zero valence iron and its feasibility in viscosity reduction of heavy oil. / Z. Yang, X. Liu, C. Su, et.al. // *Micro Nano Lett.* – 2014. – V. 9. – Iss. 5. – P. 355–358.
- 154 Greff, J. Use of nano-metal particles as catalyst under electromagnetic heating for in-situ heavy oil recovery. / J. Greff, T. Babadagli // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2013. – V. 112. – P. 258–265.
- 155 Shokrlu, Y.H. In-situ upgrading of heavy oil/bitumen during steam injection by use of metal nanoparticles: a study on in-situ catalysis and catalyst transportation. / Y.H. Shokrlu, T. Babadagli // *SPE Reservoir Eval. Eng.* – 2013. – V. 16. – Iss. 3. – P. 333–344.
- 156 Shokrlu, Y.H. Kinetics of the in-situ upgrading of heavy oil by nickel nanoparticle catalysts and its effect on cyclic-steam-stimulation recovery factor. / Y.H. Shokrlu, T. Babadagli // *SPE Reservoir Eval. Eng.* – 2014. – V. 17. – Iss. 3. – P 355–364.
- 157 Greff, J. Catalytic effects of nano-size metal ions in breaking asphaltene molecules during thermal recovery of heavy-oil. / J. Greff, T. Babadagli // *SPE annual technical conference and exhibition. Denver (Colorado, USA): Society of Petroleum Engineers.* – 2011.
- 158 Nassar, N.N. Ultradispersed particles in heavy oil: Part I, preparation and stabilization of iron oxide/hydroxide. / N.N. Nassar, M.M. Husein // *Fuel Process. Technol.* – 2010. – V. 91. – Iss. 2 – P. 164–168.
- 159 Nassar, N.N. Ultradispersed particles in heavy oil: Part II, sorption of H₂S(g). / N.N. Nassar, M.M. Husein, P.P. Almas // *Fuel Process. Technol.* – 2010. – V. 91. – Iss. 2. – P. 169–174.

- 160 Абдрафикова, И.М. Конверсия сверхтяжелой Ашальчинской нефти в гидротермально-каталитической системе. / И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, С.М. Петров и др. // Нефтехимия. – 2015. – Т. 14. – № 2. – С. 110–118.
- 161 Shokrlu, Y.H. Effects of nano-sized metals on viscosity reduction of heavy oil/bitumen during thermal applications. / Y.H. Shokrlu, T. Babadagli // Canadian unconventional resources & international petroleum conference. Calgary (Alberta, Canada): Society of Petroleum Engineers. – 2010.
- 162 Hashemi, R. Transport behavior of multimetallic ultradispersed nanoparticles in an oil-sands-packed bed column at a high temperature and pressure. / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almaso // Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – № 3. – P. 1645–1655.
- 163 Hashemi, R. In situ upgrading of Athabasca bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed-bed column: Part 2. Solid analysis and gaseous product distribution. / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almaso // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – Iss. 2. – P. 1351–1361.
- 164 Hart, A. Effect of cyclohexane as hydrogen-donor in ultradispersed catalytic upgrading of heavy oil. / A. Hart, C. Lewis, T. White, et. al. // Fuel Process. Technol. – 2015. – V. 138. – P. 724–733.
- 165 Li, C. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. / C. Li, W. Huang, C. Zhou, et. al. // Fuel. – 2019. – V. 257. – P. 115779
- 166 Al-Marshed, A. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst. / A. Al-Marshed, A. Hart, G. Leeke, et. al. // Energy Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 6306–6316.
- 167 Pevneva, G.S. Effect of WC/Ni–Cr additive on changes in the composition of an atmospheric residue in the course of cracking. / G.S. Pevneva, N.G. Voronetskaya, N.N. Sviridenko, et. al. // Pet. Sci. – 2020. – V. 17. – P. 499–508.

- 168 Karakhanov, E.A. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. / E.A. Karakhanov, A.P. Glotov, A.G. Nikiforova, et. al. // *Fuel Proc. Technol.* – 2016. – V. 153. – P. 50–57.
- 169 Кадиева, М.Х. Закономерности формирования наноразмерных частиц оксидов молибдена в углеводородной среде. / Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. и др. // *Нефтехимия.* – 2011. – Т.51. – № 1. – С. 17-24.
- 170 Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. / I. Capek // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 110. – P. 49–74.
- 171 Thompson, J. The synthesis and evaluation of up-scalable molybdenum based ultra dispersed catalysts: effect of temperature on particle size. / J. Thompson, A. Vasquez, J.M. Hill, et. al. // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 123. – P. 16–23.
- 172 Sitnov, S.A. Composition of aquathermolysis catalysts forming in situ from oil-soluble catalyst precursor mixtures. / S.A. Sitnov, I.I. Mukhamatdinov, A.V. Vakhin, et. al. // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2018. – V. 169. – P. 44–50.
- 173 Chen, M. In situ preparation of well-dispersed CuO nanocatalysts in heavy oil for catalytic aquathermolysis. / M. Chen, C. Li, G.-R. Li, et. al. // *Pet. Sci.* – 2019. – V. 16. – P. 439–446.
- 174 Mukhamatdinov, I.I. The composition and structure of ultra-dispersed mixed oxide (II, III) particles and their influence on in-situ conversion of heavy oil. / I.I. Mukhamatdinov, A.R. Khaidarova, R.D. Zaripova, et. al. // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – P. 114.
- 175 Betiha, M.A. Catalytic aquathermolysis for altering the rheology of asphaltic crude oil using ionic liquid modified magnetic MWCNT. / M.A. Betiha, A.E. Elmetwally, A.M. Al-Sabagh et. al. // *Energy Fuels.* – 2020. – V. 34. – P. 11353–11364.
- 176 Khaidarova, A.R. Investigation of structural phase conversions of an iron-containing catalyst by mossbauer spectroscopy (Part 1). / A.R. Khaidarova,

- A.V. Pyataev, I.I. Mukhamatdinov, et. al. // *J. Appl. Spectrosc.* – 2020. – V. 87. – P. 680–684.
- 177 Olvera, J.N.R. Use of unsupported, mechanically alloyed NiWMoC nanocatalyst to reduce the viscosity of aquathermolysis reaction of heavy oil. / J.N.R. Olvera, G.J. Gutiérrez, J.A.R. Serrano, et. al. // *Catal. Commun.* – 2014. – V. 43. – P. 131–135.
- 178 Hashemi, R. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almaso // *App. Energy.* – 2014. – V. 133. –P. 374–387.
- 179 Wu, W.R.K. Hydrogenation of coal and tar. / W.R.K. Wu, H.H. Storch // *US, Bur. Mines, Bull. (USA) Bull.* – 1968. – P. 633.
- 180 Bellussi, G. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, et. al. // *J. Catal.* – 2013. – V. 308. – P. 189-200.
- 181 Kang, K.H. A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil. / K.H. Kang, G.T. Kim, S. Park, et. al. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – V. 76. – P. 1–16.
- 182 Кадиев, Х.М. Ex-situ синтез сульфидированных молибденсодержащих ультрадисперсных катализаторов гидроконверсии. / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Х. Кадиева и др. // *Наногетер. кат-з.* – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 64–73.
- 183 Nguyen, M.T. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // M.T. Nguyen, N.T. Nguyen, J. Cho, et. al. *J. Ind. End. Chem.* – 2016. – V. 43. – P. 1-12.
- 184 Breysse, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. / M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, et. al. // *Catal. Today* –2003. – V. 86. – P. 5-16.
- 185 Хаджиев, С.Н. Синтез и свойства наноразмерных систем - эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья. / С.Н.

- Хаджиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 5. – Р. 327–351.
- 186 Marchionna, M. Catalyst precursors, relevant active catalysts and their use in hydrotreating reactions. / M. Marchionna, M. Lami, F. Ancillotti // Pat. EP 0519556 A1. – 1992.
- 187 Байгильдин, Э.Р. Акватермолиз высоковязкой нефти с использованием биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта, образованных *in situ* из смеси нефтерастворимых прекурсоров. / Э.Р. Байгильдин, С.А. Ситнов, А.В. Вахин и др. // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 62-67.
- 188 Borremans, D. Catalyst preparation reactors from catalyst precursor used for feeding reactors to upgrade heavy hydrocarbonaceous feedstocks. / D. Borremans, M. Lacroix, K.L. Lannic-Dromard, et. al. – Pat. US 9233363. – 2016.
- 189 Zhang, S. A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. / S. Zhang, D. Liu, W. Deng, et. al. // Energy Fuels. – 2007. – V. 21. – Iss. 6. – P. 3057–3062.
- 190 Sanchez, J. Bifunctional MoS₂-Silica-Alumina Catalysts for Slurry Phase Phenanthrene-Decalin Hydroconversion. / J. Sanchez, A. Moreno, F. Mondragon, et. al. // Energy & Fuels. – 2018. – V. 32. – P. 7066-7072.
- 191 Erickson, B.E. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. / B.E. Erickson, G.R. Helz // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – V. 64. – P. 1149-1158.
- 192 Weber, T. Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO₃ to MoS₂, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy. / T. Weber, J.C. Muijsers, J.H.M.C. Wolput, et. al. // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 14144-14150.

- 193 Prasad, T.P. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$. / T.P. Prasad, E. Diemann, A. Müller // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – V. 35. – Iss. 6. – P. 1895–1904.
- 194 Fukuda, K. Catalytic decomposition of hydrogen sulfide. / K. Fukuda, M. Dokiya, T. Kameyama, et. al. // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1978. – V. 17. – Iss. 4. – P. 243–248.
- 195 Baena, C.J. Effect of metallic additives on in situ combustion of Huntington Beach crude experiments. / C.J. Baena, L.M. Castanier, W.E. Brigham // Petroleum. – 1990.
- 196 Fan, H. Studies on effect of metal ions on aquathermolysis reaction of Liaohe heavy oils under steam treatment. / H. Fan, Y. Liu, X. Zhao, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. – 2001. – V.29. – Iss. 5. – P. 430–433.
- 197 Clark, P.D. Some chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 2. Influence of pH on the high temperature hydrolysis of tetrahydrothiophene and thiophene. / P.D. Clark, J.B. Hyne, J.D. Tyrer // Fuel. – 1984. – V. 63. – Iss. 1. – P. 125–128.
- 198 Khadzhiev, S.N. Process for hydroconverting of a heavy hydrocarbonaceous feedstock. / S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, V.K. Mezhidov, et. al. // Pat. US 7585406 B2. – 2009.
- 199 Zhou, B. Catalyst for hydrocracking hydrocarbons containing polynuclear aromatic compounds. / B. Zhou, Z. Zhou, Z. Wu // Pat. US 7951745 B2. – 2011.
- 200 Кадиев, Х.М. Структурные превращения асфальтенов в процессе гидроконверсии гудрона с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата (рисайкла). / Кадиев Х.М., Зайцева О.В., Магомадов Э.Э. и др. // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – P. 337–346.
- 201 Afanasiev, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. / P. Afanasiev // C.R. Chimie. – 2008. – V. 11. – P. 159-182.
- 202 Хаджиев, С.Н. Структура и свойства наночастиц сульфида молибдена, синтезированных in-situ в процессе гидроконверсии. / С.Н. Хаджиев, Х.М.

- Кадиев, О.М. Жигалина и др. // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 6. – С. 510-517.
- 203 Prajapati, R. Slurry-phase hydrocracking of residue with ultradispersed MoS₂ catalysts prepared by microemulsion methods. / R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity // Energy Fuels. – 2017. – V. 31. – P. 3905-3912.
- 204 Vergnon, P.G. Formation of ultrafine iron oxide aerosols from a flame supported reaction. / P.G. Vergnon, L.H. Batis // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1980. – V. 19. – Iss. 2. – P. 147–151.
- 205 Bacaud, R. Development of a new iron catalyst for the direct liquefaction of coal. / R. Bacaud, M. Besson, G. Djega-Mariadassou // Energy Fuels. – 1994. – V.8. – Iss. 1. – P. 3–9.
- 206 Rouleau, L. A plasma-produced dispersed and disposable supported nickel catalyst for hydroconversion of heavy oils. II: evaluation of the catalytic activity in the hydroconversion of a deasphalted vacuum residue. / L. Rouleau, R. Bacaud, M. Breysse, J. Dufour // Appl. Catal. A: Gen. – 1993. – V. 104. – Iss. 2. – P. 149–159.
- 207 Ozawa, S. Kinetics and reaction scheme of coal liquefaction over molten tin catalyst. / S. Ozawa, M. Matsuura, S. Matsunaga, et. al. // Fuel. – 1984. – V. 63. – Iss. 5. – P. 719–721.
- 208 Mizumoto, M. Hydroliquefaction of coal with tin oxide catalyst. / M. Mizumoto, Y. Yamashita, S. Matsuda // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1985. – V. 24. – Iss. 3. – P. 394–397.
- 209 Besson, M. Hydroliquefaction of coal catalysed by tin compounds. / M. Besson, R. Bacaud, D. Brodski, et al. // Fuel. – 1990. – V. 69. – Iss. 1. – P. 35–43.
- 210 Bacaud, R. Influence of catalysts upon hydrogen transfer pathways during hydroliquefaction of coal. / R. Bacaud // Appl. Catal. – 1991. – V. 75. – Iss. 1. – P. 105–117.

- 211 Гликин, М.А. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов. / М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, Е.Ю. Черноусов // Вестник Днепропетровского университета. Серия «Химия». – 2013. – № 19. – С. 111-117.
- 212 Федущак, Т.А. Безводородный крекинг мазута в присутствии порошков карбида вольфрама, кобальта и никеля. / Т.А. Федущак, С.П. Журавков, Е.В. Микубаева и др. // Нефтегазохимия. – 2019. – №1. – С. 52-56.
- 213 Морозов, М.А. Каталитические свойства порошков карбида вольфрама в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. / М.А. Морозов, А.С. Акимов, С.П. Журавков и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 16–24.
- 214 ГОСТ 3900-85. «Методы определения плотности». – Вед. 1985-12-20. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1991. – 36 с.
- 215 ГОСТ 31391-2009. «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости». – Вед. 2009-11-06. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 2010. – 18 с.
- 216 Методика № 40. Выполнение измерения массовой доли азота в нефти и нефтепродуктах. Новокуйбышевск: СвНИИ НП, 2006.
- 217 ГОСТ Р 57036-2016. «Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении». – Вед. 2017-07-01. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Стандартиформ, 2016. – 73 с.
- 218 ГОСТ 2070-82. «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов». – Вед. 1983-07-01. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1983. – 64 с.

- 219 ГОСТ 27768-88. «Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом». – Вед. 1989-01-01. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1988. – 6 с.
- 220 Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти. / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем. – 2002. – 672 с.
- 221 Радченко, Е.Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. / Е.Д. Радченко, Б.К. Нефедов, Р.Р. Алиев – М.: Химия, 1987. – 224 с.
- 222 Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating catalysis. Science and technology, (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds) Catalysis - Science and Technology. – Vol. 11. – Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. – 1996. – 310 p.
- 223 Пимерзин, А.А. Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций на основе гетерополисоединений Мо и W. / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин и др. // Катализ в пром-ти. – 2014. – № 5. – С. 49-55.
- 224 Allred, A.L. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force. / A.L. Allred, E.G. Rochow // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V. 5. – P. 264-268.
- 225 Казакова, Л.И. Физико-химические основы производства нефтяных масел. / Л.И. Казакова, С.Э. Крейн – М: Химия, 1978. – 320 с.