

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ДОКУЧАЕВ
Игорь Станиславович

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В
ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРООЧИСТКИ И ДОНОРОВ ВОДОРОДА**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

САМАРА, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Химический состав тяжелого нефтяного сырья	9
1.1.1 Насыщенные соединения в тяжелых нефтяных остатках	9
1.1.2 Ароматические соединения в тяжелых нефтяных остатках.....	10
1.1.3 Смолы в тяжелых нефтяных остатках.....	11
1.1.4 Асфальтены в тяжелых нефтяных остатках.....	12
1.2 Процессы переработки тяжелых нефтяных остатков	14
1.2.1 Процессы диспропорционирования.....	14
1.2.2 Процессы введения водорода	19
1.2.3 Катализаторы процессов гидрокрекинга с суспендированным слоем катализатора.....	30
1.2.4 Доноры водорода при переработке тяжелого нефтяного сырья.....	35
1.3 Химические превращения при крекинге тяжелого нефтяного сырья в присутствии катализатора и доноров водорода	37
1.3.1 Химические превращения тяжелого нефтяного сырья.....	37
1.3.2 Допирование водорода растворителем–донором водорода	38
1.3.3 Допирование водорода образцами полимеров	39
Выводы по главе 1	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1 Исследование физико–химических свойств образца катализатора.....	41
2.2 Исследование каталитической активности образца катализатора с использованием модельных смесей	41
2.3 Исследование превращения нефтяных фракций в присутствии образцов катализаторов.....	43
2.4. Статистическая обработка полученных экспериментальных данных	45
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ КРЕКИНГА В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ.....	48
3.1 Превращения системы «н–додекан – толуол».....	48
3.2 Превращения системы «декалин – толуол – н–гексан».....	51
Выводы по главе 3	53

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ И ДОНОРОВ ВОДОРОДА	55
4.1 Термический крекинг мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки.....	55
4.1.1 Исследование влияния дисперсности катализатора на результаты процесса	55
4.1.2 Исследование влияния содержания катализатора на результаты процесса	57
4.1.3 Сравнение результатов термического крекинга в присутствии катализатора с результатами термического крекинга.....	59
4.2 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки.....	63
4.2.1 Исследование влияния дисперсности катализатора на результаты процесса	63
4.2.2 Исследование влияния содержания катализатора на результаты процесса	65
4.2.3 Сравнение результатов термического крекинга в присутствии катализатора с результатами термического крекинга.....	67
4.3 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и растворителей–доноров водорода	69
4.3.1 Исследование влияния водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии катализатора.....	71
4.3.2 Исследование влияния фракционного состава растворителя–донора водорода на результаты процесса.....	73
4.3.3 Исследование влияния содержания растворителя–донора водорода на результаты процесса.....	76
4.4 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и образцов полимеров.....	77
4.4.1 Исследование физико–химических свойств образцов полимеров	78
4.4.2 Исследование влияния содержания полимера на результаты процесса	79
4.4.3 Исследование влияния добавки различных образцов полимеров на результаты процесса.....	81
4.5 Сравнительный анализ результатов крекинга гудрона в присутствии различных доноров водорода	84
Выводы по главе 4	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	92

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

SARA	(англ. saturated, aromatic, resin, asphaltene) – групповой химический анализ сырья на содержание парафинов, ароматических, смол, асфальтенов
ПЭ	Полиэтилен
ПВД	Полиэтилен высокого давления
ПНД	Полиэтилен низкого давления
ПП	Полипропилен
ПЭТ	Полиэтилентерефталат
ПВХ	Поливинилхлорид
ПС	Полистирол
ПО	Полимерные отходы
ТГА	Термогравиметрический анализ
ГЖХ	Газожидкостная хроматография
ГХ–МС	Газовая хроматография – масс–спектрометрия
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ОСПС	Объемная скорость подачи сырья
КЦГ	Кратность циркуляции газа
УВ	Углеводороды
АУВ	Ароматические углеводороды
МАУ	Моноциклические ароматические углеводороды
БАУ	Бициклические ароматические углеводороды
ПАУ	Полициклические ароматические углеводороды
ЛГКК	Легкий газойль каталитического крекинга
ГИД ЛГКК	Гидрированный газойль каталитического крекинга

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущий спрос на продукты нефтехимической промышленности создает дефицит мировых нефтяных запасов нефтей, в связи с чем возникает необходимость вовлечения в переработку тяжелых и битуминозных нефтей, а также более эффективного использования потенциала тяжелых нефтяных остатков на нефтехимических предприятиях [1].

Тяжелые нефтяные остатки характеризуются высокими значениями плотности и содержанием большого количества полициклических ароматических углеводородов и гетероорганических соединений, что усложняет их переработку из-за диффузионных ограничений и дезактивации катализаторов [2].

Известные процессы по переработке тяжелых нефтяных остатков имеют ряд недостатков, главными из которых, являются жесткие технологические условия, обусловленные высоким давлением газообразного водорода в системе, что ведет к высоким капитальным и эксплуатационным затратам и, как следствие, увеличению периода окупаемости вводимых в эксплуатацию установок [3].

Актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является разработка энергоэффективных технологий по облагораживанию и переработке тяжелой нефти и нефтяных остатков.

Цель работы

Установление закономерностей химических превращений тяжелых нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и доноров водорода.

Задачи работы

1. Исследование превращения модельных смесей в условиях крекинга с использованием регенерированного катализатора гидроочистки с использованием лабораторной установки проточного типа;
2. Исследование превращения мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки в условиях автоклава;
3. Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки в условиях автоклава;
4. Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного катализатора

гидроочистки и растворителей–доноров водорода (нефтяные фракции) в условиях автоклава;

5. Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и полимерных отходов в качестве доноров водорода в условиях автоклава.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование превращений тяжелых нефтяных остатков в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Предложен вариант решения проблемы утилизации отработанных катализаторов гидрокаталитических процессов.

Впервые исследовано превращение модельного нефтяного сырья в условиях крекинга в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки.

Впервые выполнено систематическое исследование превращений тяжелых нефтяных остатков в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и нефтяных фракций гидрированного ЛГКК.

Впервые выполнено систематическое исследование превращений тяжелых нефтяных остатков в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и отходов полимерной промышленности.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость обусловлена тем, что впервые выполнено систематическое исследование превращения тяжелых нефтяных остатков в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и доноров водорода.

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

Совместная переработка тяжелых нефтяных остатков с вторичными фракциями переработки нефти или с отходами полимерной промышленности в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки может увеличить эффективность процесса с точки зрения технологии (увеличение выхода светлых продуктов за счет подавления реакций коксообразования), экономики (используются отходы производства с низкой остаточной стоимостью) и экологии (предложен альтернативный вариант эффективного использования отработанного катализатора и полимерных отходов).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования термического крекинга модельных смесей в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки;
2. Результаты исследования термического крекинга мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки;
3. Результаты исследования термического крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки;
4. Результаты исследования термического крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и доноров водорода (нефтяных растворителей–доноров водорода и полимерных отходов)

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач использовались:

1. Методы физико-химического анализа образца катализатора (рентгенофлуоресцентный анализ состава, исследования пористой структуры и кислотности);
2. Методы лабораторных испытаний в условиях установок непрерывного действия и в условиях автоклава;
3. Методы определения состава и 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, динамической вязкости, коэффициента рефракции по ГОСТ 18995.2–2022, содержание АУВ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, групповой углеводородный состав продуктов реакции методами ГЖХ, ГХ–МС, рентгенофлуоресцентный анализ содержания серы);
4. Методы математической и статистической обработки экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на Региональной научно–технической конференции молодых специалистов АО «НК НПЗ» (2020, 2024, 2025, г. Новокуйбышевск), Региональной научно–технической конференции молодых специалистов АО «КНПЗ» (2022, 2023, 2024, 2025, г. Самара), XXIV Международной научно–технической конференции «Технология–2021» (2021, г. Северодонецк), Региональной научно–технической конференции молодых специалистов АО «СНХП» (2024, 2025, г. Самара), Всероссийской конференции «Устойчивое развитие, эко–

инновации и «зеленые» экономика и технологии» (2021, 2023, г. Самара), Всероссийском семинаре «Инновационные и «зеленые» технологии в газохимии и нефтедобыче» (2022, г. Самара), IX Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ–2022» (2022, г. Екатеринбург), конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. Левинтерские чтения–2023» (2023, г. Самара), XXVIII Всероссийской конференции молодых ученых–химиков (с международным участием) (2025, г. Нижний Новгород), VII Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (2025, г. Пятигорск).

Личный вклад соискателя

Диссертант лично выполнял эксперименты на установках проточного типа и в автоклаве; определял физико–химические свойства сырья и полученных продуктов; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико–химических методов анализа. Совместно с научным руководителем проводил анализ полученных экспериментальных данных, их обобщение и подготовку публикаций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, включает 30 таблиц и 21 рисунок. Список литературы содержит 201 наименование.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 статей (по списку ВАК), 35 публикации в сборниках тезисов докладов. Общий объем публикаций составляет 9,24 п.л., из них авторский объем публикаций составляет 2,60 а.п.л.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав тяжелого нефтяного сырья

Тяжелыми нефтяными остатками принято считать нефтяные фракции, сопоставимые по качеству с вакуумным остатком фракционирования нефти с температурой начала кипения выше 520 °С – гудроном, содержание которого составляет 40–60 % масс. от нефти, в зависимости от природы ее происхождения. Отличительной особенностью химического состава гудрона является наличие большого количества полициклических ароматических углеводородов и соединений серы, азота и кислорода, а также гетероорганических соединений металлов, таких как никель, железо, ванадий, медь и др. [4–7]. Также в составе гудрона наблюдается высокое содержание асфальтенов, которые, вступая в реакции уплотнения, значительно препятствуют переработке данной фракции в термодеструктивных процессах [8].

Химический состав тяжелых нефтяных остатков рассмотрен согласно методу SARA-анализа, который предполагает изучение состава тяжелой нефти и нефтяных остатков при ее разделении на насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены [9–10].

1.1.1 Насыщенные соединения в тяжелых нефтяных остатках

Содержание насыщенных углеводородов в вакуумных остатках варьируется в диапазоне 10–30 % масс. [11].

Парафиновые углеводороды в тяжелых нефтяных остатках могут содержаться лишь в незначительных количествах, при этом их содержание связано с природой нефти. Возможно наличие данного класса углеводородов в остаточных фракциях парафинистых нефтей, в то время как вакуумные фракции нефти нафтенового основания не содержат парафиновых углеводородов. Однако, фрагменты парафинов могут присутствовать в составе тяжелых нефтяных фракций в виде боковых алкильных цепей в нафтеновых и ароматических структурах [12].

Известно, что нафтеновые углеводороды в вакуумных остатках представлены углеводородами с количеством циклов до 12 при среднем значении – 6 циклов [13].

Число атомов углерода может достигать 100 у наиболее высокомолекулярных компонентов. Несмотря на высокую молекулярную массу, некоторые из этих соединений имеют компактную структуру, в которой большинство атомов углерода находятся внутри колец [14].

Строение типичной молекулы насыщенных углеводородов представлено на рисунке 1.1.

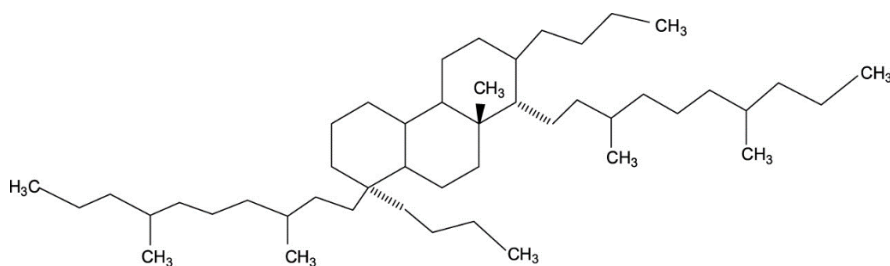


Рис. 1.1. Типичная молекула насыщенных углеводородов [15]

По мере повышения температуры кипения доля насыщенных соединений уменьшается, что сопровождается увеличением сложности их молекулярной структуры. Также нафтеновые углеводороды входят в состав комбинированных нафто–ароматических систем с возможным наличием боковых алкильных цепей.

1.1.2 Ароматические соединения в тяжелых нефтяных остатках

По данным, представленным в [11], содержание ароматических углеводородов в тяжелых нефтях и нефтяных остатках составляет 20–40 % масс.

Стоит отметить, что все гибридные соединения, имеющие ароматические кольца, в дополнение к наличию алкильных цепей и нафтеновых колец в одной молекуле, классифицируются как ароматические соединения. С повышением температуры кипения нефтяной фракции увеличивается и количество конденсированных колец в полициклической ароматической системе [12].

Особенностью ароматических соединений в тяжелых нефтяных остатках является значительное содержание сернистых при отсутствии азотистых соединений [16].

Молекула ароматического углеводородного соединения представлена на рисунке 1.2.

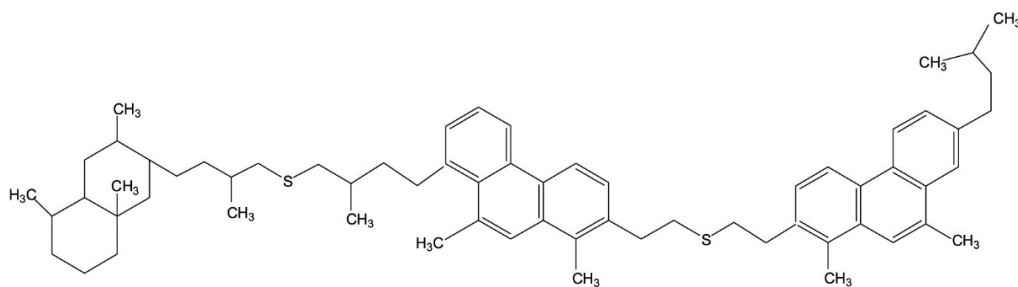


Рис. 1.2. Типичная молекула ароматических углеводородов [15]

Молекулярная масса ароматических соединений в тяжелых нефтяных остатках находится в диапазоне 284–483 Да и зависит от происхождения нефтяного сырья.

1.1.3 Смолы в тяжелых нефтяных остатках

Смолы представляют собой вторую по плотности фракцию после асфальтенов и составляют 10–40 % масс. в тяжелых нефтях и нефтяных остатках [16].

Молекулярная масса нефтяных смол, как правило, составляет 360–400 Да [17]. Соотношение водорода к углероду (H/C) в смолах варьируется в диапазоне 1,2–1,7 [18]. Смолы содержат в своем составе 0,2–0,5 % масс. азота и 0,4–5,1 % масс. серы [19].

Структура смолы представлена ароматическими ядрами с короткими алифатическими цепями и нафтеновыми фрагментами по периферии. Также стоит отметить включение в структуру таких гетероатомов как азот, сера и кислород, содержание которого является наибольшим среди всех гетероатомов.

Анализ функциональных групп показывает, что метильные, метиленовые и метиновые группы имеют наибольшую относительную долю в составе смолы. Это свидетельствует о том, что усредненная структура смолы представлена не длинными, а короткими алифатическими цепями [20].

Относительная доля ароматических углеводородных групп составляет менее четверти от общей структуры молекулы смолы. Также известно, что ароматический кластер характеризуется высокой степенью конденсации, на что указывает малое количество протонированных ароматических атомов углерода.

Модель двумерной структуры с ^{13}C ЯМР–спектром нефтяной смолы представлена на рисунке 1.3.

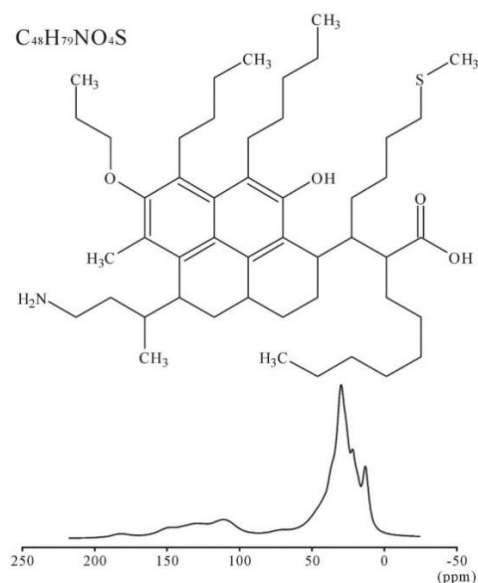


Рис. 1.3. Модель двумерной структуры и имитация ^{13}C ЯМР–спектра нефтяной смолы [21]

Известно, что смолы играют важнейшую роль в поддержании стабильности асфальтенов в составе тяжелых нефтяных остатков.

Результаты исследований показывают, что добавление смол нарушает диполь–дипольные взаимодействия между мономерами асфальтенов, что, в свою очередь, уменьшает размер агрегатов асфальтенов [20]. Взаимодействие смол с асфальтенами предпочтительнее взаимодействия асфальтенов между собой для обеспечения стабильности в системе только в том случае, если количество молекул смол превышает количество молекул асфальтенов в мицелле. Физико–химические свойства тяжелых нефтяных остатков зависят от баланса между смолами и асфальтенами в системе, при этом достаточное содержание молекул смол способно препятствовать агрегации молекул асфальтенов [22–23].

1.1.4 Асфальтены в тяжелых нефтяных остатках

Содержание асфальтенов, обладающих наибольшей плотностью, в тяжелых нефтях и нефтяных остатках составляет 12–45 % масс. [11].

Молекулярная масса асфальтенов составляет 700–2000 Да. При этом асфальтены склонны к самоассоциации в более крупные надмолекулярные структуры, молекулярная масса которых может составлять 2000–30000 Да [24–25].

Асфальтены обладают сложной молекулярной структурой, состоящей из одного или нескольких полициклических ароматических ядер. Такие структуры включают атомы серы (4,6–8,3 % масс.), азота (0,4–1,0 % масс.), кислорода и различных элементов металлов [26]. Сотношение водорода к углероду (H/C) в асфальтенах находится в диапазоне 0,9–1,2 [18].

Разработаны две основные концептуальные модели, описывающие структуру асфальтенов: «остров» и «архипелаг». Модель «остров» изображает асфальтены в виде конденсированных ароматических ядер с алифатическими боковыми цепями (рисунок 1.4).

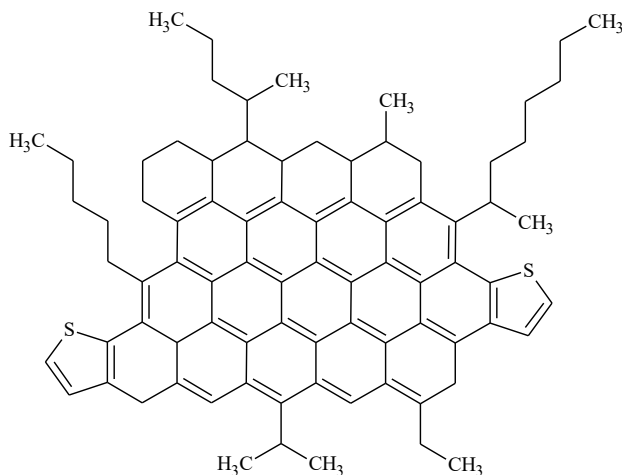


Рис. 1.4. Модель «остров» для описания структуры асфальтенов [27]

В модели «архипелаг» подразумевается соединение ароматических ядер алифатическими мостиками (рис 1.5).

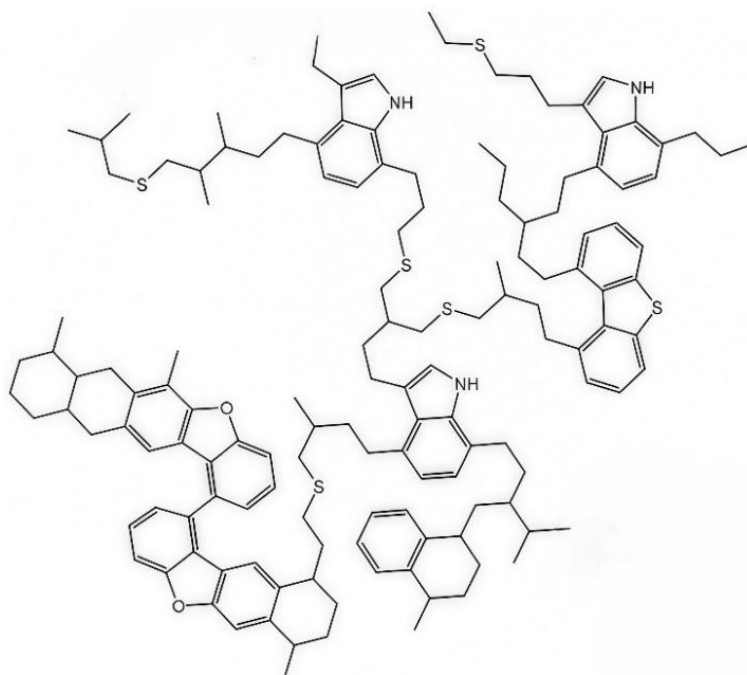


Рис. 1.5. Модель «архипелаг» для описания структуры асфальтенов [28]

Некоторые исследователи предполагают, что в тяжелых нефтяных остатках могут сосуществовать асфальтены структуры как «островного», так и «архипелагового» типа, однако более поздние исследования свидетельствуют о более применимом описании молекул асфальтенов моделью типа «остров» [29–31].

Наиболее широкое распространение для описания асфальтенов получила модель «Йена–Маллинза», предложенная в 2010 году.

Основные положения, характеризующие данную модель:

1. Большинство молекул асфальтенов имеют конденсированную структуру с распределением в диапазоне 500–1000 Да и средним весом 700 Да;
2. Молекулы асфальтенов состоят из одного полициклического ароматического ядра, в среднем содержащего семь конденсированных колец.
3. Асфальтены в тяжелых нефтяных остатках существуют в трех формах: отдельные молекулы, наноагрегаты (скопления из 6 молекул) и кластеры (скопления 8 наноагрегатов) [32].

Модель «Йена–Маллинза», описывающая структуру асфальтенов, представлена на рисунке 1.6.

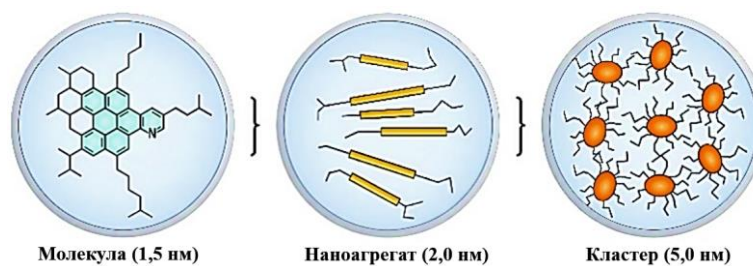


Рис. 1.6. Модель «Йена–Маллинза» для описания структуры асфальтенов [32]

Асфальтены нерастворимы в легких парафиновых растворителях, однако легко растворяются в ароматических растворителях, таких как толуол и бензол. Это свойство растворимости отличает асфальтены от других компонентов нефти и играет важную роль в их взаимодействии в процессах переработки [33–34].

1.2 Процессы переработки тяжелых нефтяных остатков

Переработка тяжелых нефтяных остатков затруднительна из-за повышенных значений плотности и вязкости, а также высокого содержания асфальтенов и гетероорганических соединений, отравляющих катализаторы процессов. Термодеструктивные процессы переработки нефтяных остатков очень важны, ведь именно они способны обеспечить глубокую конверсию нефтяного сырья с получением ценных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [2].

Соотношение водорода к углероду (Н/С) в тяжелых нефтяных остатках часто не превышает 1,5. Получение качественных продуктов с высоким содержанием водорода при переработке тяжелых нефтяных фракций возможно за счет диспропорционирования по водороду, либо введения водорода в систему [35].

1.2.1 Процессы диспропорционирования

Принцип диспропорционирования основан на перераспределении молекул водорода сырья между фракциями таким образом, что некоторые фракции увеличивают свои атомные соотношения Н/С, а некоторые уменьшают, образуя высокоплотные продукты.

1.2.1.1 Висбрекинг

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах применяется разновидность термического крекинга с ограниченной глубиной переработки – висбрекинг. Назначение данного процесса заключается в снижении вязкости вакуумных остатков для получения

сырья каталитических термодеструктивных процессов или товарных мазутов. Типичное сырье процесса – гудрон, мазут и тяжелые нефти [36–37].

По технологическому оформлению различают печной (змеевиковый) висбрекинг (температура процесса 480–500 °С, время контакта 1,5–2 минуты, конверсия 10–25 %) и висбрекинг с выносной реакционной камерой (температура процесса 430–460 °С, время контакта 10–30 минут, конверсия 20–40 %) [38–39].

Висбрекинг с выносной реакционной камерой считается более совершенной технологией и обладает рядом преимуществ:

- 1) большой выход дистиллятов;
- 2) меньшее потребление энергии;
- 3) увеличенный межремонтный пробег;
- 4) меньшие капитальные затраты;
- 5) улучшенный контроль процесса.

Основное ограничение по конверсии сырья в процессе обусловлено недопустимостью образования кокса.

Ведущими лицензиарами процесса являются компании Shell, Foster Wheeler и UOP, которые обеспечивают 70 % мировых мощностей процесса [40–41].

1.2.1.2 Замедленное коксование

Замедленное коксование – один из самых распространенных процессов переработки гудрона и тяжелых нефтяных остатков в мире. Целевые продукты процесса – дистиллятные фракции, являющиеся сырьем для производства компонентов моторных топлив, и нефтяной кокс (до 40 % масс.) [42].

Преимуществом замедленного коксования является возможность переработки тяжелого сырья с высоким содержанием нежелательных компонентов. Процесс проводится в жестких условиях при температурах 430–560 °С и давлении 0,2–0,3 МПа.

Выход кокса увеличивается с повышением коксуемости используемого сырья, а его качество зависит от содержания гетероорганических соединений, асфальтенов и ароматичности сырья процесса [43].

Основным недостатком процесса является низкое качество кокса и дистиллятных фракций, которые характеризуются повышенным содержанием сернистых и непредельных соединений. Полученные фракции требуют последующей доработки в гидрогенизационных процессах [44].

Лидерами в области коммерциализации процессов замедленного коксования являются компании CB&I Lummus и Foster Wheeler [45].

1.2.1.3 Термоконтактный крекинг

Термоконтактный крекинг представляет собой технологию непрерывного коксования в псевдоожиженном слое и реализован в рамках таких процессов, как флюид–кокинг и флекси–кокинг.

Происходит внедрение в производство процессов флюид–кокинга, которые позволяют перерабатывать тяжелые нефтяные остатки при более высокой температуре 510–560 °С и меньшем времени контакта (1–3 мин), относительно замедленного коксования, что приводит к повышению выхода дистиллятов и уменьшению выхода нефтяного кокса до 10–25 % масс. [46].

В процессе флекси–кокинга используется реактор коксования аналогичный реактору флюид–кокинга. Отличие состоит в последующей парокислородной конверсии избытка полученного кокса при 930 °С в отдельной секции газификации с получением низкокалорийного топлива. По опыту промышленной реализации данного процесса, можно заключить, что, обычно, газификации подвергается от 60 до 97 % масс. образующегося кокса [47].

В промышленности реализованы процессы термоконтактного крекинга (флюид– и флекси–кокинга) компании Exxon Mobil Corporation [38].

В последнее время на основе непрерывного коксования разработаны и другие технологии переработки тяжелых нефтяных остатков.

Процесс HTL (Heavy to Light), разработанный компанией Ivanhoe Energy, предназначен для переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков в более легкую и более качественную синтетическую нефть.

Особенностью процесса является наличие теплоносителя в виде песка. Асфальтены в процессе переработки осаждаются тонкой пленкой на горячих частицах песка, что способствует их более эффективному превращению. Таким образом стало возможно сокращение времени пребывания сырья в реакторе до 2 секунд, что позволяет увеличить выход легких дистиллятов при уменьшении выхода кокса [48].

Компанией Ellycrack AS разработан аналогичный процесс Viscositor для облагораживания тяжелых нефтей непосредственно на местах добычи. Отличие состоит в дополнительном введении перегретого пара в систему, что позволяет уменьшить выход кокса [49].

1.2.1.4 Газификация

Процесс газификации способствует комплексной переработке тяжелых нефтяных остатков с получением синтез-газа, представляющего собой, в основном, смесь водорода и монооксида углерода, а также метана и диоксида углерода.

Полученный продукт может использоваться для выделения водорода, получения нефтехимических продуктов или служить для получения электроэнергии.

Процесс газификации нефтяного кокса, нефтешламов, асфальтов проводится при повышенных температурах более 1000 °С для полного разложения сырья в присутствии кислорода воздуха и водяного пара. Побочными продуктами процесса являются сажа и золошлаковые остатки, содержащие значительное количество металлов [50].

Принципиальным вариантом исполнения большинства промышленных технологий является процесс в реакторах с газификацией в потоке ввиду гибкости по использованию жидкого и твердого сырья при достижении максимальной конверсии, что является экономически более выгодным.

Самыми распространенными в мире являются процессы компаний Техасо (процесс TGP), Shell (процесс SGP), Conoco Phillips, Siemens–Future Energy и Prenflo (Krupp–Uhde) (процесс E–Gas) [51].

1.2.1.5 Деасфальтизация

Сольвентная деасфальтизация получила широкое распространение для переработки тяжелых нефтяных остатков. Процесс заключается в растворении парафиновых и нафтеновых углеводородов и осаждении высокомолекулярных асфальто–смолистых соединений, в которых сосредоточено большое количество металлов и гетероорганических соединений [52–53].

Продуктами процесса являются деасфальтизат, который может использоваться для производства смазочных материалов, служить сырьем установок висбрекинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга, и пек, используемый для производства асфальтов. В зависимости от назначения процесса выход и состав деасфальтизата может регулироваться изменением состава растворителя и условий проведения процесса [54].

Современные технологии сольвентной деасфальтизации, такие как Demex (UOP), ROSE «Residuum Oil Supercritical Extraction» (Kellogg Brown & Root) и Solvahl (Axens) работают по схеме с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях. Данный подход позволяет значительно уменьшить эксплуатационные и капитальные затраты на реализацию процесса деасфальтизации [55–57].

Перспективным направлением в области методов деасфальтизации является применение сверхкритической флюидной экстракции. В сверхкритических условиях растворители обладают особыми свойствами, отличающими их от газов и жидкостей. Сверхкритические флюиды характеризуются плотностью близкой к плотности жидкости, но вязкостью близкой к вязкости газов, в результате чего коэффициенты диффузии сверхкритических флюидов значительно выше коэффициентов диффузии в жидкостях [58].

Известен процесс SELEX–Asp (Selective Asphaltene Extraction), предназначенный для удаления нежелательных компонентов из природных битумов. Принцип сверхкритической экстракции для нефтяного сырья основывается на комбинации использования антирастворителя и принципа многокомпонентного фазового равновесия. Данная технология позволяет сократить расход растворителя на 20 % относительно ROSE (Kellogg Brown & Root), но повышенное давление процесса ведет к увеличению эксплуатационных затрат [39].

1.2.1.6 Каталитический крекинг

Процесс каталитического крекинга флюид (ККФ) предназначен для переработки вакуумных нефтяных фракций в компоненты моторного топлива и получения ценных углеводородных газов для нефтехимии.

Традиционным сырьем данного процесса является вакуумный газойль, но в последнее время наблюдается тенденция к переработке более тяжелого сырья, такого как мазут и гудрон, преимущественно в смеси с дистиллятным сырьем (RCC).

Режим современных установок каталитического крекинга для переработки тяжелых нефтяных остатков отличается высокой температурой, большей скоростью подачи сырья и малым временем контакта, что позволяет снизить выход кокса и увеличить выход дистиллятов [47].

Процесс каталитического крекинга нефтяных остатков проводится при температуре процесса 480–550 °С, давлении 0,1–0,3 МПа и ОСПС 1–10 ч⁻¹ в зависимости от качества перерабатываемого сырья [59].

Наибольшее распространение получили установки с двухступенчатым регенератором фирмы UOP и двумя регенераторами с отдельной подачей воздуха и отвода дымовых газов фирмы Axens (процесс R2R).

Переработка тяжелого нефтяного сырья в процессе ККФ осуществляется в исходном виде или после его предварительной подготовки в процессах гидроочистки или

деметаллизации. Максимальное содержание металлов в сырье не должно превышать 50 ppm для эффективной переработки нефтяных остатков [60].

Крекинг без предварительной подготовки проще в техническом осуществлении, однако содержащиеся в сырье металлы, гетероорганические и асфальто–смолистые соединения способствуют быстрой дезактивации катализатора, что ведет к интенсификации коксообразования и увеличению расхода катализатора.

Опыт реализации процесса без предварительной обработки широко распространен в странах Западной Европы, Японии и США, где содержание остаточной фракции в сырье крекинга варьируется от 10 до 100 % масс. [42].

Подготовка сырья повышает выход и качество продуктов каталитического крекинга. Помимо предварительной подготовки возможен вариант непрерывной деметаллизации части циркулирующего в системе катализатора, а также введения в систему добавок, пассивирующих действие каталитических ядов на катализатор.

Компанией Atlantic Richfield разработан процесс Demet III, предназначенный для обработки цеолитсодержащего катализатора. Технологическая схема процесса предусматривает отбор 15 % катализатора из системы и последующую обработку, включающую активацию осажденных на катализаторе металлов, химическую обработку, водную промывку для удаления ванадия и никеля, извлечение металлов из сточных вод и рециркуляцию воды в системе [61].

1.2.2 Процессы введения водорода

Добавление водорода позволяет увеличить соотношение в Н/С нефтяных фракциях за счет внешнего источника, а не перераспределения водорода между компонентами самого сырья, что является более предпочтительным вариантом с точки зрения эффективности, так как благодаря дополнительному содержанию водорода в легких фракциях качество продуктов увеличивается и они становятся более ценными [62].

1.2.2.1 Гидровисбрекинг

Гидровисбрекинг осуществляется без катализатора с циркуляцией водородосодержащего газа. Процесс имеет сходство как с классическим процессом висбрекинга, так и с гидрокрекингом.

Данный процесс предназначен для переработки остаточного нефтяного сырья различного качества с целью получения компонентов моторных топлив и качественного

сырья для термодеструктивных каталитических процессов (каталитический крекинг, гидрокрекинг) [63].

Технологическое оформление процесса имеет узлы ввода, смешения и сепарации водородосодержащего газа. Процесс проходит при температуре 450–550 °С и давлении 2–10 МПа при кратности циркуляции водородосодержащего газа 100–1000 нм³/м³ сырья.

При гидровисбрекинге достигается глубина переработки остаточных нефтяных фракций 90 % и степень обессеривания 50 %, при этом также уменьшается закоксовывание оборудования, что выгодно его отличает от классического висбрекинга.

Сравнительно высокая степень обессеривания объясняется высокой концентрацией водорода и наличием в нефтяном остаточном сырье металлоорганических соединений (содержащих атомы никеля, кобальта и др.), которые могут являться катализаторами гидрогенолиза и блокировать реакции уплотнения [64].

Отдельно стоит выделить процессы гидровисбрекинга с использованием твердых сорбентов. С целью уменьшения коксообразования и повышения качества получаемых продуктов на зарубежных установках предлагается вводить в систему гидровисбрекинга твердый сорбент (уголь или отработанный катализатор). Образующийся в процессе кокс оседает на частицах сорбента и выносится вместе с жидким потоком, в результате чего реакционное оборудование закоксовывается в значительно меньшей степени.

Известен процесс Dina–cracking, разработанный компанией Hydrocarbon Research в котором происходит превращение тяжелого нефтяного сырья в присутствии водорода в «кипящем» слое инертного теплоносителя, с последующим отпариванием углеводородных компонентов и газификацией кокса парокислородной смесью с частиц носителя.

Результаты процесса значительно зависят от температуры в зонах гидрокрекинга и газификации. В зависимости от назначения процесса температура в зоне гидрокрекинга находится в диапазоне от 500 °С до 760 °С, а в зоне газификации – от 927 °С до 1038 °С. Оптимальное давление в зоне крекинга для получения максимального количества жидких продуктов – 2,8 МПа, для получения максимального количества топливного газа – 4,2 МПа [65].

1.2.2.2 Сольвентный гидровисбрекинг

Существует вариант переработки тяжелых нефтяных остатков в процессе сольвентного висбрекинга в присутствии растворителей–доноров водорода.

В данном случае именно растворитель обеспечивает наличие водорода в системе, который расходуется в реакциях гидрирования ароматических и асфальто–смолистых углеводородов, что способствует ингибированию коксообразования.

Компанией Exxon Mobil Corporation были разработаны процессы HDDC (Hydrogen Donor Diluent Cracking) и HDDV (Hydrogen Donor Diluent Visbreaking) – термические деструктивные процессы с добавлением растворителя–донора водорода.

В качестве разбавителя могут использоваться как индивидуальные углеводороды, например, тетралин, так и частично гидрированные технологические потоки нефтеперерабатывающих заводов [66].

Процесс HDDC реализуется при температуре 445–465 °С и давлении 2,6–3,1 МПа при массовом соотношении разбавителя к сырью 1–5, конверсия сырья в процессе при этом составляет 50–60 %.

HDDV отличается от HDDC тем, что процесс проходит в печах висбрекинга с выносной реакционной камерой или же с применением печи с сокинг–секцией. Выход светлых продуктов при использовании HDDV несколько ниже [67].

Компанией Gulf Canada разработан процесс переработки тяжелых нефтяных остатков Donor Refined Bitumen. [68]. Донорный растворитель превращается совместно с тяжелым нефтяным сырьем, снижая коксообразование, далее он выделяется дистилляцией и проходит стадию гидрирования в реакторе со стационарным слоем катализатора.

Процесс проводится при температуре 410–460 °С и давлении 5,5 МПа, что обеспечивает конверсию 70 % [69–70].

1.2.2.3 Гидрокрекинг

Процессы гидрокрекинга с использованием катализатора позволяют значительно увеличить конверсию тяжелого нефтяного сырья с выходом жидких продуктов до 85 % и более. Однако, при оценке экономической целесообразности внедрения процесса, стоит учитывать высокие капитальные и эксплуатационные затраты, причинами которых являются сложность технологического оформления процессов и высокий расход водорода. Также существуют некоторые ограничения по применению гидрогенизационных процессов, связанные с коксуемостью сырья и содержанием в нем металлов [71–72].

По аппаратурному оформлению реакторного блока процессы гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков подразделяются на процессы со стационарным, движущимся, кипящим и суспендированным слоем катализатора (slurry) [73–74].

Гидрокрекинг в реакторах со стационарным слоем катализатора

Данный вид гидрокрекинга является самым распространенным и промышленно освоенным вариантом реализации процесса [43].

При переработке тяжелых нефтяных остатков с высокой коксуемостью и значительным содержанием металлов применяются катализаторы защитного слоя, способные замедлить скорость отравления основного слоя катализатора за счет сорбции на них нежелательных компонентов. Как правило, катализаторы защитного слоя характеризуются большим диаметром пор, низким содержанием активных металлов и высокой емкостью по отношению к сорбируемым веществам из сырья. В основном используются катализаторы на основе NiMo или CoMo систем [73, 75].

Технология гидрокрекинга в стационарном слое катализатора позволяет переработать сырье с содержанием металлов до 250 ppm [45]. Ограничение связано с высокой скоростью необратимой дезактивации катализатора.

Компания Axens является лицензиаром процесса HYVANH-F, который представлен гидрооблагораживанием в двух последовательных реакторах со стационарным слоем катализатора (1 – реактор гидроочистки и дemetаллизации; 2 – реактор гидроочистки и гидрокрекинга).

Также разработан вариант HYVANH-S, дополнительно включающий в систему защитные реакторы дemetаллизации периодического действия, в которых удаляется до 50 % металлов. При падении активности катализатора защитного слоя или значительном перепаде давления сырьевой поток переключается на другой рабочий реактор защитного слоя. Данная система реакторов позволяет проводить замену катализатора без остановки процесса. Дальнейшая переработка тяжелых нефтяных остатков позволяет переработать сырье со степенью удаления серы до 92 % и металлов до 95 %. Типичными технологическими условиями данного процесса являются: температура 380–430 °C и давление 9–15 МПа [76].

Известна технология RDS/VRDS компании Chevron Lummus Global, которая позволяет удалить нежелательные примеси из сырья и способствует частичному крекингу тяжелых нефтяных остатков с получением легких продуктов [77].

Процессы нашли применение для подготовки тяжелого нефтяного сырья к последующей переработке в процессе каталитического крекинга или замедленного коксования [78].

Процесс RDS используется для атмосферной гидроочистки остатков, в то время как VRDS применяется для глубокой вакуумной десульфуризации.

Технологические параметры процессов характеризуются высоким давлением 15–20 МПа и температурами 350–425 °С, что позволяет перерабатывать сырье с остаточным содержанием серы до 250 ppm [45].

В результате, степень превращения серы составляет свыше 95 %, металлов – свыше 70 %, азота – свыше 70 %, снижение коксуемости – более 70 % [79].

Компания UOP разработала технологию RCD Unionfining для снижения содержания серы, азота, металлоорганических и асфальтеновых соединений, присутствующих в тяжелых видах сырья [80].

Реакторная секция установки состоит из защитного реактора демеаллизации и одного или нескольких реакторов гидроконверсии нисходящего типа. Катализаторы процессов разработаны компаниями Albemarle и Nippon Ketjen Co. Ltd [81].

Отличительной особенностью являются внутренние распределяющие устройства в реакторах, оптимизирующие распределение потока по фазовому составу (пар и жидкость). Данное технологическое решение способствует оптимальному распределению температуры в реакторе и уменьшает вероятность чрезмерного перепада температур по слою.

Жесткость технологических условий зависит от типа перерабатываемого нефтяного сырья. Процесс протекает в диапазоне давлений 10–21 МПа при объемной скорости подачи сырья 0,1–1,0 ч⁻¹ [79].

Гидрокрекинг в реакторах с движущимся слоем катализатора

Процессы с использованием реакторов с движущимся слоем катализатора отличаются возможностью своевременного выведения катализатора из системы, что увеличивает эффективность процесса и гибкость по сырью, которое может содержать до 500 ppm металлов [45].

Большое распространение в промышленности получили технология OCR (Onstream Catalyst Replacement), разработанная компанией Chevron Lummus Global и технология HYCON, созданная компанией Shell.

Реактора с движущимся слоем катализатора на установках HYCON и OCR могут работать при условиях, несколько более жестких, относительно реакторов со стационарным слоем – при давлении выше 20 МПа и температуре 400–430 °С.

Технология OCR включает в технологическую схему реактор с движущимся слоем катализатора и основной реактор гидрообессеривания со стационарным слоем катализатора.

Реактор с движущимся слоем катализатора позволяет перерабатывать сырье с содержанием металлов до 400 ppm при поддержании высокого качества продуктов. Принцип его работы заключается в создании противотока путем организации восходящего потока сырья и нисходящего потока катализатора. Сырье контактирует с наиболее загрязненным катализатором, который далее выводится с низа реактора. Замена катализатора осуществляется 1–2 раза в неделю без прерывания процесса [82].

Наличие такого реактора в схеме гидропроцесса позволяет увеличить срок службы катализатора гидрообессеривания и решить проблемы, связанные с увеличением перепада давления по слою.

Процесс HYCON укомплектован реактором или комплексом реакторов защитного слоя, что позволяет перерабатывать тяжелые нефтяные остатки с содержанием металлов до 500 ppm, при этом более 60 % тяжелого нефтяного сырья превращается в более легкие дистилляты, являющиеся сырьем каталитического крекинга [45].

Принцип работы реактора защитного слоя устроен на организации прямотока сырья и катализатора, которые подаются в верхнюю часть реактора. Линейная скорость перемещения катализатора значительно ниже скорости подачи сырья. Отработанный катализатор выводится из системы непрерывно через нижнюю часть реактора. Частота введения новой порции свежего катализатора зависит от скорости дезактивации катализатора [83].

В качестве катализатора процесса предпочтительно использование недорогого регенерируемого катализатора с высокой металлоемкостью и износостойкостью [38].

Гидрокрекинг в реакторах с кипящим слоем катализатора

Данный вариант процесса используется для десульфуризации, дематаллизации и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья. В результате могут получаться легкие дистиллятные фракции с низким содержанием серы и металлов. Непревращенный остаток может использоваться в качестве сырья установок замедленного коксования, каталитического крекинга, деасфальтизации и газификации. В качестве катализаторов процесса используются образцы на основе CoMo и NiMo систем, подобно технологиям со стационарным и движущимся слоем катализатора [84–85].

Реакторы с кипящим слоем катализатора, расположенные перед глубокой переработкой в реакторах со стационарным слоем катализатора, в данных процессах могут работать в режиме гидроочистки и гидрокрекинга в зависимости от целей переработки нефтяных остатков. Эффективная переработка сырья возможна при содержании металлов

в сырье не более 700 ppm из-за риска отравления катализатора [45]. Работа в области высоких конверсий (более 50–60 %) вызывает трудности, связанные с образованием отложений на внутренних частях реактора и увеличением скорости дезактивации [86].

В реакторах с кипящим слоем катализатора тяжелые нефтяные остатки и водород подаются восходящим потоком, проходящим через слой катализатора, что приводит к обратному перемешиванию слоя катализатора. Свежий катализатор вводится в верхнюю часть реактора непрерывно без остановки процесса. После дезактивации катализатор удаляется в нижней части реактора. Катализатор, суспендированный в продуктах реакции, выделяется и возвращается в систему вместе с сырьем.

Наличие достаточно большого пространства между частицами катализатора, размер которых часто составляет менее 1 мм, при работе минимизирует закупорку слоя за счет накопления отложений на поверхности катализатора, тем самым решается проблема роста давления в системе [87–88].

Наибольшее распространение получили технологии H–Oil (Axens) и LC–Fining (Chevron Lummus Global). Данные процессы во многом схожи, однако существуют конструкционные особенности у каждого из них, заключающиеся в системе выделения и очистки продуктов от катализатора, транспорта катализатора, утилизации тепла.

Технологические параметры процессов: давление – 10–20 МПа, температура – 400–450 °С, глубина превращения может варьироваться в диапазоне 20–90 % в зависимости от качества сырья и параметров проведения процесса.

В настоящее время известно о некоторых конкретных вариантах реализации процесса H–Oil.

Вариант H–Oil/HCC применяется для получения синтетической нефти. Задачей установки является достижение достаточной степени конверсии тяжелого нефтяного сырья для снижения вязкости и повышения стабильности продуктов. Полученная синтетическая нефть может быть транспортирована на НПЗ для дальнейшей переработки.

Процесс H–Oil/DC предназначен для более глубокой переработки нефтяных остатков с получением товарных продуктов и сырья термодеструктивных процессов.

H–Oil/RC – усовершенствованный процесс для увеличения эффективности переработки с применением межступенчатого сепаратора между последовательно соединенными реакторами [89].

Компания Chevron Lummus Global вводит в эксплуатацию установки LC–Fining с интегрированными реакторами гидроочистки и гидрокрекинга в стационарном слое с возможностью рециркуляции вакуумных остатков. Данная интеграция позволяет

значительно снизить капитальные затраты на весь комплекс глубокой переработки остатков и повысить глубину переработки [90].

LC–Fining за счет применения технологии «кипящего» слоя катализатора обладает высокой гибкостью по качеству перерабатываемого сырья – своевременное изменение технологических параметров (температура, объемная скорость подачи сырья, глубина превращения, расход катализатора) позволяет подстроиться под снижение или увеличение качества перерабатываемого сырья [91].

Гидрокрекинг в реакторах с суспендированным слоем катализатора (slurry)

В процессе гидрокрекинга с суспендированным слоем катализатора тяжелое нефтяное сырье смешивается с малым количеством катализатора (от 0,025 до 5,000 % масс.) и подается в пустотелый реактор крекинга восходящим потоком [92].

Степень обратного перемешивания в данном случае намного ниже, чем в процессах крекинга с кипящим слоем катализатора за счет того, что сырье и катализатор двигаются прямотоком, при этом режим течения может быть приближен к варианту идеального вытеснения, который способствует уменьшению времени достижения глубоких конверсий, в то время как режим в процессах с кипящим слоем приближается к модели идеального смешения. Данный тип процесса позволяет создавать реакторы с большой производительностью. Также стоит отметить возможность постоянной подпитки свежим катализатором в ходе эксплуатации установки.

Частицы катализатора разрежены и находятся в постоянном движении, что позволяет решить проблему закупорки слоя и роста перепада давления по слою [93].

Основная роль катализатора заключается в ингибировании коксообразования во время термического крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Данный вариант организации процесса позволяет перерабатывать сырье с содержанием металлов свыше 700 ppm. Процесс может проводиться при повышенных температурах до 480 °C и давлении до 30 МПа с конверсией исходного сырья до 95 % [45].

Таким образом, гидрокрекинг с суспендированным слоем катализатора является наиболее перспективным направлением развития процессов гидроконверсии в связи с возможностью высокоэффективной переработки тяжелого нефтяного сырья с высоким содержанием нежелательных компонентов.

В Германии компаниями KBR и BP разработан процесс Veba Combi Cracking, предназначенный для гидрогенизации угля и тяжелых нефтяных остатков. В качестве катализатора процесса используется смесь твердого тонкодисперсного коксового порошка

из бовейского угля и красной руды (железосодержащего материала). Данный материал обладает большой удельной поверхностью и крупными порами [94].

Нефтяные остатки после предварительного нагрева вступают в реакцию с водородом и каталитической добавкой в трех последовательных вертикальных суспензионных реакторах с восходящим потоком сырья. Схема включает два дополнительных реактора гидроочистки и гидрокрекинга со стационарным слоем для окончательной обработки [95].

Процесс характеризуется жесткими технологическими параметрами – температурой 440–485 °С, давлением 15–27 МПа и расходом катализатора 5,0 % масс. на сырье процесса. Конверсия нефтяных остатков при этом достигает 90–95 % [96].

Основными недостатками процесса являются жесткие технологические параметры и, как следствие, высокие требования к оборудованию процесса [62].

В процессе EST, разработанном Eni Slurry Technology в качестве катализатора используется наноразмерный сульфид молибдена, диспергированный в сырье в виде нерегулярных кластеров со средним диаметром 0,5–2,0 мкм и образующийся непосредственно в реакционной среде при активации растворимых в нефти предшественников. Данный катализатор обладает активностью в реакциях гидрирования, в то время как крекинг, главным образом, носит термический характер.

Процесс проводится при температурах 400–460 °С, давлениях водорода до 15–18 МПа и концентрациях молибдена в реакторе от 1000 до 5000 ppm. Конверсия сырья и степень деметаллизации в результате гидрокрекинга может превышать 99% при степенях гидрообессеривания более 85%. Расход катализатора варьируется в пределах 0,1–0,25 % масс. на сырье процесса [97].

Принципиальная технологическая схема процесса включает блок смешения сырья и прекурсора катализатора, суспензионный реактор и блок ректификации. Также стоит отметить наличие рецикла кубового остатка после ректификации.

Известно, что активность катализатора в ходе процесса снижается из-за осажденного кокса и металлов, поэтому перед гидрокрекингом EST рекомендовано отделение асфальтенов, а также металлов [98].

Корпорация AOSTRA разработала технологию (HC)₃TM, которая представляет собой гибкий процесс гидрокрекинга, использующий двухфазную газожидкостную систему в суспензионном реакторе для преобразования тяжелых нефтяных остатков с конверсией до 95 % при степени обессеривания 80 % [99].

Процесс (HC)₃TM малочувствителен к свойствам сырья, таким как углеводородный состав и содержание металлов. В качестве катализатора процесса используется нефтяной золь. Предшественник катализатора диспергирован на молекулярном уровне и тщательно

перемешан с углеводородной фазой. Данный прием обеспечивает значительную простоту процесса по сравнению с существующими процессами гидрооблагораживания.

Полученные дистилляты могут быть подвергнуты дополнительной гидроочистке непосредственно после гидрокрекинга в суспензионном реакторе или отдельно после фракционирования [100].

Группа Exxon Mobil разработала процесс M-соке для облагораживания тяжелой нефти и нефтяных остатков в суспензионном реакторе. В качестве дисперсных катализаторов процесса используется фосформолибденовая кислота и нафтенат молибдена. Температура процесса составляет 440 °С, давление – 17 МПа. Данные параметры позволяют перерабатывать тяжелые остатки с конверсией 90 %, однако высокая стоимость катализаторов препятствует распространению данной технологии [84,101].

Также компания Exxon Mobil Corporation разработала процесс MICROCAT-RC для переработки тяжелых нефтяных остатков в присутствии нефтерастворимых катализаторов на основе соединений марганца и молибдена. В условиях реакции добавка образует мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 1 мкм, который способствует подавлению коксообразования [102].

Технология HCAT (Headwaters Group) представляет собой гидрокрекинг тяжелой нефти и тяжелых нефтяных остатков в реакторе с суспендированным слоем наноразмерного катализатора на основе пентакарбонила железа или 2-этилгексаноата молибдена. Катализатор преимущественно воздействует на молекулы асфальтенов, что препятствует образованию предшественников кокса, и, как следствие, способствует увеличению конверсии тяжелых нефтяных остатков.

Процесс возможно использовать для получения синтетической нефти или нефтяных дистиллятов. HCAT позволяет перерабатывать тяжелые нефтяные остатки в присутствии 0,03 % масс. катализатора с высокой конверсией до 95 % [38, 103].

Компания INTEVER разработала технологию HDH, которая предназначена для переработки тяжелых нефтяных остатков в дистилляты с помощью системы из двух последовательных реакторов с суспензионным слоем катализатора.

В качестве катализатора процесса используется железосодержащая мелкоразмолотая минеральная руда, добываемая в Венесуэле, которая обладает большой удельной поверхностью. Данный катализатор недорогой, но требует высокого расхода в процессе крекинга [104].

Катализатор предварительно смешивается с частью сырья в отдельной емкости и затем в виде суспензии подается в реактор вместе с основной частью сырья и водородом. Отработанный катализатор выводится из реактора вместе с продуктом и отделяется от него

в специальных вакуумных сепараторах в виде твердой фазы совместно с продуктами уплотнения.

Процесс проводится при температурах 430–460 °С и давлении 12–15 МПа, что позволяет перерабатывать тяжелые остатки с конверсией до 93 % [105].

Существует усовершенствованный процесс HDH-Plus (INTEVER), который дополнительно включает блок гидроочистки полученного катализата в реакторах со стационарным слоем катализатора [106].

Японской компанией Ashi Kasei Industrial Co разработана технология SOC. В этом процессе используется катализатор, состоящий из соединения переходного металла (Mo), который играет важную роль в гидрировании, и сверхтонких частиц углерода. Конверсия тяжелых нефтяных остатков в процессе может достигать до 90 % [83]. Данный процесс требует поддержания высокой температуры 470–485 °С и давления 20–22 МПа, что сопровождается высокими капитальными и эксплуатационными затратами [107].

На базе реакторного блока процесса CANMET и своих технологий Unicracking и Unionfining компанией UOP был разработан процесс гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков с суспендированным слоем катализатора под названием Uniflex [97].

В процессе используется реактор с восходящим потоком, работающий при температуре 435–470 °С и давлении 13–18 МПа [38].

Катализатором процесса является ультрадисперсный железосодержащий катализатор, который обладает высокой активностью в отношении реакций гидрирования, что способствует стабилизации образующихся продуктов крекинга. Также достигается высокая конверсия асфальтенов, что позволяет перерабатывать тяжелое нефтяное сырье без выпадения нерастворимого осадка при конверсии до 90 % [108].

Главными недостатками данного процесса являются высокий расход катализатора 0,25–1,00 % масс. и давление процесса.

На стадии коммерциализации находится гидроконверсия тяжелых нефтяных остатков, разработанная в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН. В процессе используется нанодисперсный катализатор на основе соединений Mo или комбинации Mo и Ni, образующихся *in situ* в реакторе после предварительного диспергирования водного раствора прекурсора в исходном сырье [109].

Процесс реализуется при температуре 420–450 °С, давлении 7–13 МПа и малом расходе катализатора, не превышающем 0,05 % масс. на сырье.

Данная технология позволяет перерабатывать тяжелое нефтяное сырье с выходом светлых фракций до 90 %, которые могут использоваться для производства товарных моторных топлив. При этом V и Ni, содержащиеся в исходном сырье, и Mo, входящий в

состав катализатора, сосредотачиваются в высококипящей фракции с температурой кипения выше 520 °С, большая часть которой после вакуумной дистилляции рециркулируются в реактор [47].

Приведенные технологии характеризуются температурами среднего диапазона в 440–480 °С и высокими давлениями процесса до 27 МПа. Жесткие условия промышленных процессов ведут к неизбежным высоким капитальным затратам на высокопрочное высокотехнологичное металлоемкое оборудование и эксплуатационным затратам на поддержание технологических параметров процесса, а также в большей части известных процессов, на обеспечение сырьевой базы катализатора.

Однако, очевидно, что дальнейшие усилия нефтеперерабатывающей промышленности должны быть направлены на разработку процессов переработки тяжелых нефтяных остатков с суспендированным слоем катализатора, в виду доказанной эффективности концепции при применении существующих процессов.

При разработке процессов стоит выделить необходимость:

- 1) использования эффективного и в то же время дешевого катализатора;
- 2) переработки тяжелого нефтяного сырья при умеренных технологических параметрах, характеризующихся средним давлением процесса.

1.2.3 Катализаторы процессов гидрокрекинга с суспендированным слоем катализатора

В качестве катализаторов в процессах гидрокрекинга в суспензионной фазе катализатора используются катализаторы следующих типов:

- 1) водорастворимые;
- 2) нефтерастворимые;
- 3) твердые порошки;
- 4) наноразмерные твердые порошки.

Преимущество водорастворимых катализаторов перед нефтерастворимыми заключается в меньшей стоимости производства. Разработкой катализаторов данного типа занимается большое количество промышленных нефтеперерабатывающих компаний.

Компания Exxon Mobil Corporation использовала водорастворимый катализатор на основе фосфомолибденовой кислоты для переработки нефтяных остатков. Сообщалось, что данный катализатор эффективно расщепляет крупные молекулы асфальтенов и в то же время снижает образование кокса [110–111]. Компания Chevron Lummus Global использовала водорастворимые катализаторы из неорганических солей металлов с жидким

аммиаком, при этом конверсия серосодержащих и азотсодержащих соединений сырья превысила 98 %. Полиметаллические образцы катализаторов были предложены компаниями UOP и Petrochina, которые сообщали о конверсии нефтяных остатков на уровне 60–90 % [112–113].

В литературе известны следующие разработки водорастворимых катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков: катализатор на основе молибдата аммония рудного происхождения [114], водорастворимые Ni–Mo и Co–Mo катализаторы [115–116], никелевые водорастворимые катализаторы [85,117], вольфрамовый водорастворимый катализатор [118], тиомолибдат аммония и тиомолибдат тетрабутиламмония [119], тиомолибдаты на основе Ni и Mo [120], железосодержащие водорастворимые катализаторы [84,121], Co–Re и Ni–Re водорастворимые катализаторы [122–125].

Основным фактором, ограничивающим эффективность водорастворимых катализаторов, является их смешиваемость с органическим сырьем.

Данное ограничение можно обойти, если создавать катализаторы на основе органических соединений. Нефтерастворимые катализаторы хорошо диспергируются в сырье, в следствие чего они более эффективно снижают образование кокса, тем самым увеличивая выход дистиллятов.

В нефтерастворимом катализаторе активный металл (или металлы) связан с органическим лигандом таким образом, что неорганический металл смешивается с углеводородным сырьем. В условиях реакции образуются активные фазы за счет разложения органического лиганда [126].

Важными факторами, определяющими эффективность катализатора в отношении конверсии остатков и выхода кокса, являются размер частиц активных фаз и их распределение в нефтяном сырье.

Разрабатываются различные технологии переработки тяжелых нефтяных остатков на основе нефтерастворимых катализаторов.

Компанией Exxon Mobil Corporation создан катализатор на основе нафтената металла, который в условиях реакции находится в сульфидной фазе и легко растворяется в углеводородном сырье [127]. Компания Chevron Lummus Global использовала соли молибдена или вольфрама жирных кислот (C₇–C₁₂) в качестве нефтерастворимого катализатора [128]. Компания UOP разработала нефтерастворимый катализатор на основе ванадия, который был получен из оксида ванадия (V) и сульфида аммония, с дальнейшим приготовлением коллоидной дисперсии с образцом углеводорода [129].

Также известны разработки, использующие в качестве нефтерастворимых катализаторов следующие соединения: соли карбоновых кислот и металлов [130],

карбонилы молибдена, вольфрама, железа и хрома [131], Ni–W образцы [132], нафтенат молибдена [133–135], смесь нафтенатов молибдена и кобальта [136], нафтенат железа [137], октоат молибдена [138].

Главным недостатком нефтерастворимых катализаторов является высокая стоимость их производства, ведь наиболее часто используемыми соединениями для создания катализаторов данного типа являются дорогостоящими химическими веществами (соединения металлов – нафтенат, карбонил и октоат).

В процессах переработки тяжелых нефтяных остатков нашли свое применение также и твердые порошковые катализаторы. Исследованы некоторые образцы катализаторов природного и синтетического происхождения, предназначенные для снижения коксообразования при крекинге тяжелого нефтяного сырья.

Данный вид катализаторов представляет интерес в связи с возможностью обеспечения экономически целесообразной конверсии остатков в суспензионной фазе за счет относительно низкой стоимости производства катализаторов.

Существуют промышленные технологии, разработанные с использованием твердых порошковых катализаторов. В течение длительного времени в качестве катализаторов гидрокрекинга использовался лимонит и другие металлические руды [139].

Технология Veba Combi Cracking (VCC) предполагает крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии железосодержащего байеровского красного шлама или лигнита в виде суспензии [140]. В процессе Uniflex, разработанном компанией UOP, в качестве ингибитора коксообразования используется недорогая добавка моногидрата сульфата железа [141]. Компания INTEVER разработала технологию HDH, в которой используется руда местного Венесуэльского месторождения в качестве катализатора для переработки остатков [104]. Asahi Chemical Industries разработала процесс SOC, в котором молибден использовался вместе со сверхмелкими частицами технического углерода [83].

Существуют данные об исследованиях активности следующих твердых порошковых катализаторов в процессах крекинга нефтяных остатков: Ni–Mo на техническом углероде [142], катализатор на основе железа [143], минеральный молибденовый катализатор [144], катализатор на основе никеля и ванадия [145], гематит, гетит и графит [146], железо на техническом углероде [147].

Наноразмерные твердые порошковые катализаторы проявляют большую активность при переработке нефтяных остатков. Основным преимуществом наноразмерных катализаторов является достаточный для реакции уровень содержания активного металла в миллионных долях.

Примером процесса, использующего в гидрокрекинге катализатор данного типа, является технология EST компании ENI, в которой применяется наноразмерный катализатор MoS₂ [144].

Исследуется каталитическая активность наноразмерных твердых порошковых катализаторов крекинга следующего состава: нафтенат молибдена [148], MoS₂ на углероде [149], WC на SiO₂ [150], наноразмерный WS₂ [151], наночастицы Mo, Ni, Fe₂O₃ [152].

В заключение, в таблице 1.1 представлена оценка различных типов катализатора по ряду технологических и экономических параметров.

Таблица 1.1 – Оценка производительности различных катализаторов в суспензионной фазе [144]

Свойство	Водорастворимые катализаторы	Нефтерастворимые катализаторы	Твердые порошки	Наноразмерные твердые порошки
Стоимость	Умеренная	Высокая	Низкая	Умеренная
Смешиваемость	Низкая	Высокая	Низкая	Умеренная
Термическая стабильность	Умеренная	Низкая	Высокая	Высокая
Конверсия	Умеренная	Высокая	Умеренная	Высокая
Операционная гибкость	Низкая	Высокая	Низкая	Умеренная
Тенденция к осаждению	Умеренная	Умеренная	Высокая	Умеренная
Расход активного металла	Низкий	Умеренный	Высокий	Высокий
Деактивация	Умеренная	Умеренная	Высокая	Низкая
Простота приготовления	Умеренная	Низкая	Высокая	Умеренная
Промышленная применимость	Умеренная	Низкая	Высокая	Высокая
Повторное использование	Низкое	Низкое	Высокое	Высокое
Срок службы	Низкий	Умеренный	Низкий	Высокий

Наибольшая конверсия по данным анализа таблицы 1.1. достигается при использовании нефтерастворимых и наноразмерных твердых порошковых катализаторов. По данным о применимости в промышленности высокая оценка у катализаторов, представленных твердыми и наноразмерными твердыми порошками. Самая низкая стоимость и высокая простота приготовления соответствует образцам твердых порошковых катализаторов.

Таким образом, в процессе гидрокрекинга с суспендированным слоем катализатора необходимо использование катализаторов, способных перераспределять водород между молекулами сырья и способствовать гидрированию предшественников кокса, тем самым, формируя благоприятные условия для переработки тяжелого нефтяного сырья [153].

В качестве активных компонентов рассмотренных катализаторов чаще всего использовались образцы на основе переходных металлов, таких как Mo, Co, W, Ni и Fe. Самые эффективные варианты исполнения промышленных технологий переработки тяжелых нефтяных остатков реализуются в присутствии молибденсодержащих образцов.

В промышленности молибденсодержащие катализаторы широко применяются в процессе гидроочистки нефтяных фракций. Катализаторы гидроочистки дезактивируются из-за накопления каталитических ядов в виде металлов на своей поверхности, а также спекания. Для обеспечения работы катализаторов их необходимо подвергать регенерации ограниченное количество циклов, а когда регенерация не обеспечивает получение на выходе катализатора, способного продолжать работу по гидрооблагораживанию нефтяных фракций на заявленном уровне качества, то катализатор становится отходом производства, относящимся к 3 классу опасности [154].

Срок службы катализаторов гидроочистки составляет 2–3 года из-за их дезактивации и неспособности выполнять свою функцию после нескольких циклов регенерации. Поэтому существует постоянное мировое пополнение сырьевой базы отработанных катализаторов гидроочистки в количестве более 200 тыс. тонн в год [155]. По оценкам, основанным на составе установок нефтеперерабатывающих заводов и устройстве их реакторных блоков, ежегодный прирост количества отработанных катализаторов гидроочистки по всей России – 985–1478 тонн в год, что говорит о достаточной большой пополняемой сырьевой базе.

Известные способы переработки отработанных катализаторов требуют значительных затрат на утилизацию, заключающуюся в затратах на гидро- и пирометаллургию, организацию полигонов для изолирования опасных для экологии веществ. Данные способы утилизации являются неэкологичными, что является проблемой, поэтому использование отработанного катализатора гидроочистки после его регенерации в процессе крекинга с суспендированным слоем катализатора при условии достижения необходимого результата проведения процесса может быть более рентабельным при одновременном уменьшении пагубного влияния переработки отработанных катализаторов на экологию.

Вторичное использование отработанных катализаторов гидрокаталитических процессов нефтепереработки еще не нашло своего широкого отражения в научных исследованиях, рассматривающих применение катализаторов данного типа для переработки тяжелых нефтяных остатков [156].

1.2.4 Доноры водорода при переработке тяжелого нефтяного сырья

Снижение давления в системе возможно при использовании доноров водорода в качестве альтернативы газообразному водороду. Расщепить неорганический водород на активные атомарные радикалы относительно сложно, поэтому интересен вариант добавления молекул–доноров водорода в сырье процесса, которые легко превращаются в условиях реакции, образуя активные формы водорода [157].

Добавление доноров водорода может не только значительно повысить конверсию сырья и выход светлых фракций, но и снизить выход кокса за счет подавления реакции конденсации. Также известно, что реакции гидрирования и переноса водорода в системе могут ускоряться в присутствии соответствующих катализаторов [158].

Могут использоваться газообразные, жидкие и твердые доноры водорода для увеличения эффективности крекинга.

Существуют разработки с применением метана, который в присутствии катализатора MoS_2 превращается в CH_x и H_{4-x} ($x = 1, 2, 3$) на поверхности катализатора, в результате чего образуются метилированные углеводороды. Установлено, что частицы H_{4-x} отвечают за удаление серы и гидрирование асфальтенов [159].

Водород в составе синтез–газа также обладает хорошим потенциалом допирования водорода, однако отмечается, что общий эффект при введении синтез–газа в процесс крекинга тяжелого нефтяного сырья приводит к увеличению содержания продуктов уплотнения [160].

Большой интерес для переработки нефтяных остатков представляет вариант парового крекинга в присутствии катализаторов и водяного пара [161–162]. Роль катализатора заключается в усилении диссоциации H_2O с высвобождением ионов водорода (H^+), которые впоследствии расходуются в процессе гидрообработки на подавление образования углеводородных радикалов [163].

В основном данный метод используется для снижения вязкости тяжелых нефтяных остатков при пониженной температуре процесса. Происходит эффективное снижение коксообразования при расходе водяного пара до 10 % масс. [164–165].

Обнаружено, что атомарный водород, образующийся *in situ* из жидких доноров водорода в системе более активен, чем молекулярный газообразный водород, что подчеркивает перспективность предложенного подхода к переработке нефтяных остатков [166–167].

Исследования показали, что водород, образующийся из жидких доноров водорода, способен быстро стабилизировать радикальные фрагменты, образующиеся при крекинге

тяжелых нефтяных остатков, предотвращая их объединение в высокомолекулярные соединения [168–170]. Также жидкие доноры могут выполнять роль растворителя, обеспечивая нахождение асфальто–смолистых веществ в растворенном виде, подавляя их агрегацию и предотвращая образование кокса [171].

Известно, что в качестве растворителей–доноров водорода в исследованиях по крекингу тяжелого нефтяного сырья применялись такие индивидуальные соединения, как тетралин [172–173], декалин [174], метилциклогексан [175], 1,2,3,4-тетрагидрохинолин [176].

Данные растворители способствовали увеличению эффективности крекинга, на что указывал больший выход дистиллятных фракций. Однако существуют практические ограничения по внедрению данных образцов доноров водорода в промышленные процессы переработки нефтяных остатков в виду необходимости использования большого количества дорогостоящих растворителей, а также их извлечения из продукта, что может быть непростой задачей [16].

Промышленные дистилляты имеют более низкую цену и лучшую растворяющую способность по отношению к асфальтенам, по сравнению с индивидуальными соединениями растворителей–доноров водорода, за счет содержания смеси ароматических углеводородов в составе. Известно, что в качестве донора водорода в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья применялись легкий газойль коксования (фр. 180–350 °C), вакуумный газойль коксования (фр. 350–420 °C) [177–178].

Отходы полимерной промышленности содержат молекулы полимеров, характеризующиеся большим содержанием водорода, что позволяет использовать их в качестве доноров водорода [179–182].

Актуальность переработки полимерных отходов подкрепляется наличием большой сырьевой базы. Постоянно растущий спрос на полимеры привел к их непрерывному производству, которое в 2020 году составило 367 миллионов тонн по всему миру. Материалы на полимерной основе имеют некоторые недостатки: более низкая термостойкость, твердость и механическая прочность по сравнению с металлами. Однако наиболее важными недостатками этих материалов являются их неспособность к биологическому разложению, экологическая небезопасность и, в большинстве случаев, невозможность вторичной переработки [183]. Во многих случаях срок службы изделий из пластиковых материалов очень короткий – от одного дня до трех лет [184]. По истечении этого срока они становятся отходами, время разложения которых непропорционально велико и может составлять до 300–500 лет, как в случае с пластиковой бутылкой [185].

В настоящее время известно множество групп полимеров, но к категории крупнотоннажных полимеров (массового производства) относятся: полиэтилен (ПЭ), который подразделяют на полиэтилен высокого давления (ПВД) и полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТ).

Полимерные отходы (ПО) в основном образуются в результате промышленной деятельности или потребления. Наибольшую долю (более 61 % – 17,8 млн тонн) составляют обычные упаковочные отходы, такие как пластиковые пакеты, лотки для упаковки и хранения пищевых продуктов, термосы, стаканчики и бутылки для напитков. Доля отдельных пластмасс в потоке отходов упаковки следующая: ПЭ > ПП > ПЭТ > ПС > ПВХ [186].

Одним из методов переработки полимерных отходов в углеводородные фракции является термическое разложение. Он позволяет преобразовывать высокомолекулярные соединения, такие как полимерные отходы, в соединения с гораздо более короткими углеродными цепями и считается перспективным методом переработки полимеров, таких как полиэтилен и полипропилен (полиолефины) [187–188]. Известно о переработке полимерных отходов совместно с нефтяными фракциями вакуумного газойля [189–190] и гудрона [191]. Данный подход позволяет перерабатывать поток полиолефинов, который невозможно переработать экономически выгодным способом при обычной механической переработке, тем самым избегая их сжигания и образования опасных веществ, таких как диоксины и фураны [192–193].

1.3 Химические превращения при крекинге тяжелого нефтяного сырья в присутствии катализатора и доноров водорода

1.3.1 Химические превращения тяжелого нефтяного сырья

В настоящее время продолжают исследования механизма превращения тяжелого нефтяного сырья из-за сложности химического состава исходного сырья. Принципиальная схема превращений тяжелых компонентов нефтяного сырья представлена на рисунке 1.7.

В процессах крекинга с суспензионной фазой катализатора тяжелые компоненты нефтяного сырья подвергаются первичному разложению по C–S и C–C связям согласно теории радикально–цепного механизма (1). Образованные высокомолекулярные радикалы превращаются по направлению термического крекинга с образованием легких компонентов и продуктов уплотнения (2) или присоединяют активные формы водорода с поверхности

катализатора (3), что предотвращает рекомбинацию радикалов с образованием кокса. Также в системе проходит гидрогенолиз гетероорганических соединений [101,194].

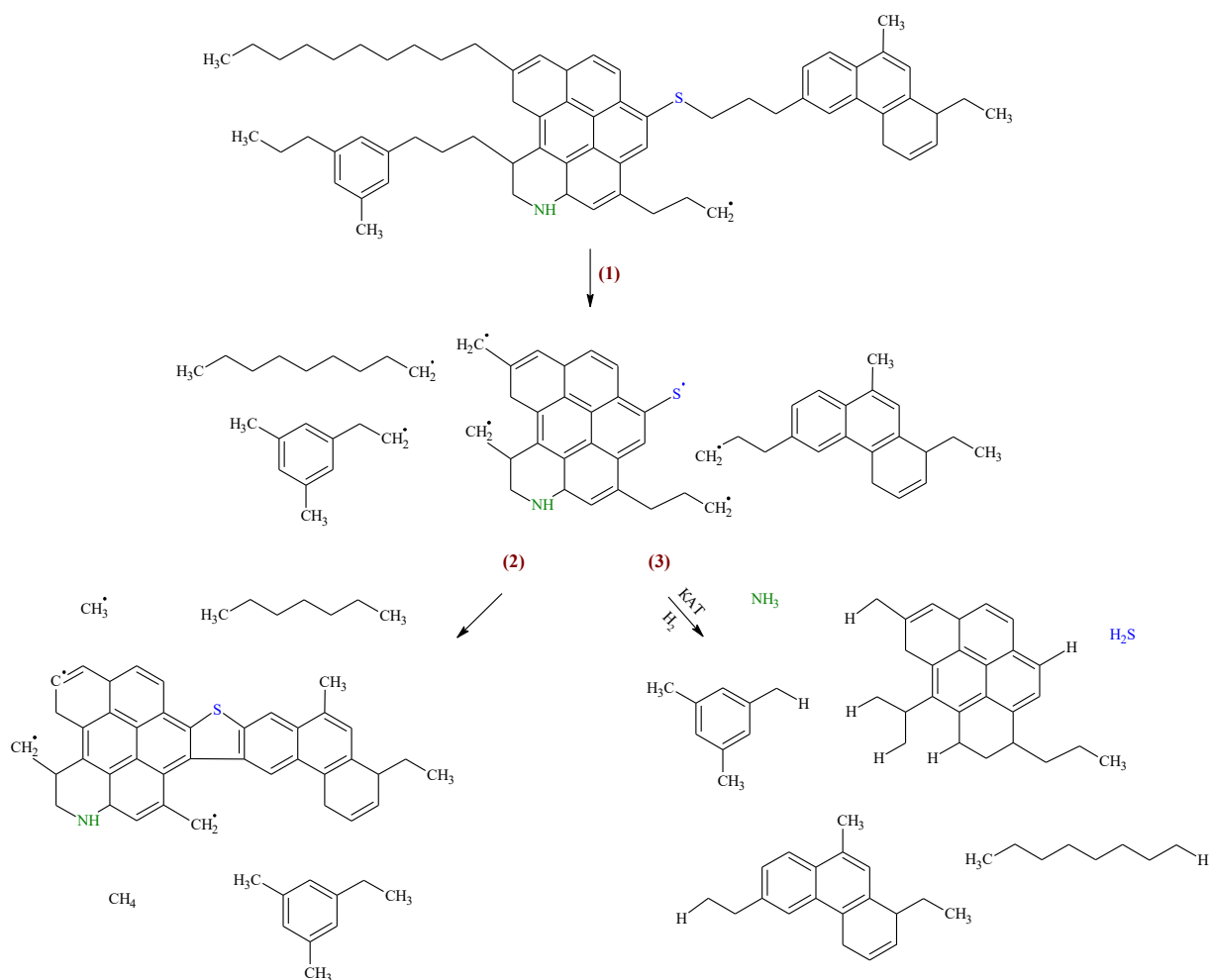


Рис.1.7. Химические превращения тяжелых компонентов нефтяного сырья.
Адаптировано из [93]

1.3.2 Допирование водорода растворителем–донором водорода

Водород в систему может подаваться из растворителей–доноров водорода. Принципиальный механизм образования водорода в системе на примере декалина представлен на рисунке 1.8.

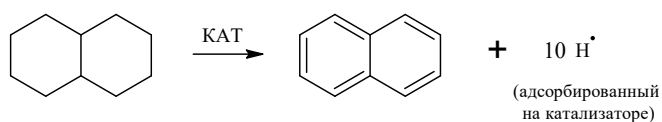


Рис.1.8. Образование водорода из растворителя–донора водорода в системе

Протоны из молекулы донора водорода адсорбируются на поверхности катализатора, образуя гибридные центры Mo–S–H. Впоследствии происходит перенос

водорода на радикалы высокомолекулярных соединений исходного тяжелого нефтяного сырья. При повышенных температурах процесса проходит частичный крекинг фракции растворителя. Использование промышленных нефтяных фракций в качестве растворителей–доноров водорода сопровождается протеканием реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений.

1.3.3 Допирование водорода образцами полимеров

В процессе крекинга полимеры подвергаются разложению, инициированному температурой, по радикально–цепному механизму, с образованием легких углеводородных газов (метан, этан, этилен, пропан, пропилен) и водорода, который способен образовываться при дегидрировании низкомолекулярных парафиновых углеводородов (рисунок 1.9).

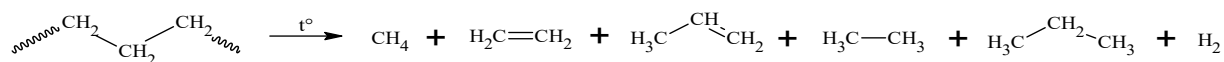


Рис. 1.9. Термическое разложение полимеров (на примере полиэтилена)

Катализатор способствует активации молекулярного водорода и получению атомарного водорода из промежуточных продуктов крекинга полимера вследствие инициации реакций дегидрирования (рисунок 1.10).

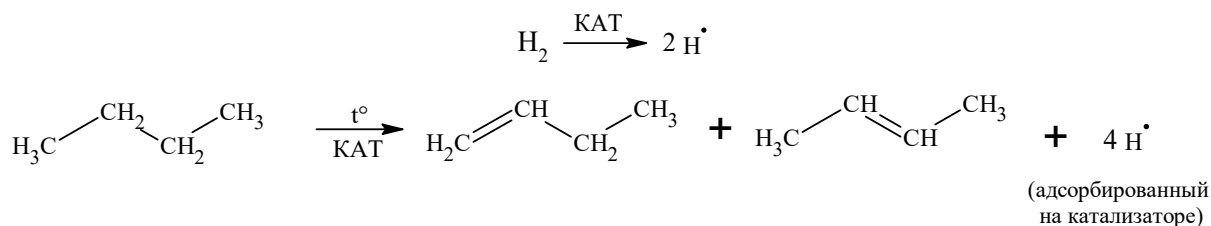


Рис 1.10. Действие катализатора в системе при разложении образцов полимеров

Полученный атомарный водород взаимодействует с высокомолекулярными углеводородными радикалами, полученными при крекинге компонентов тяжелого нефтяного сырья [195].

Выводы по главе 1

Тяжелые нефтяные остатки – фракции с началом кипения выше 520 °С, характеризующиеся высокой плотностью и вязкостью, высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов и асфальтенов, а также гетероатомных

соединений серы, азота, кислорода и органических соединений металлов (никель, ванадий, железо, медь и др.).

Сложность переработки тяжелых нефтяных остатков заключается в отравлении активных центров катализаторов металлами, содержащимися в сырье деструктивных процессов, а также в повышенном коксообразовании, которое связано с высоким содержанием асфальтенов.

Выделяются два принципа переработки тяжелых нефтяных остатков с целью увеличения соотношения Н/С в продукте: удаление из системы углерода или добавление водорода. Наиболее эффективным признан процесс гидрокрекинга с суспензионным слоем катализатора. В процессе используются водорастворимые, нефтерастворимые, твердые порошковые катализаторы, наноразмерные твердые порошковые катализаторы. В приведенном процессе компоненты тяжелого нефтяного сырья подвергаются термическому крекингу с последующим гидрированием образовавшихся предшественников высокомолекулярных углеводородных радикалов водородом, что способствует снижению выхода кокса. Катализатор в процессе способствует реакциям гидрирования и переноса водорода.

Существуют варианты замены газообразного водорода на альтернативные варианты использования доноров водорода (водяной пар, метан, синтез-газ, растворители-доноры водорода, отходы полимерной промышленности).

Актуальной задачей исследователей является изучение химизма процесса переработки тяжелых нефтяных остатков, с целью создания процесса, отличающегося от известных умеренными технологическими параметрами процесса и доступностью катализатора.

По результатам анализа литературных данных обоснована актуальность исследования термического крекинга тяжелых нефтяных остатков в присутствии регенерированного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки и доноров водорода (промышленные нефтяные фракции и отходы полимерной промышленности).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследование физико–химических свойств образца катализатора

В качестве катализатора процесса выбран образец алюмокобальтмолибденового регенерированного катализатора гидроочистки.

Анализ химического состава выполнен с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям в соответствии с методикой ASTM D–4249.

Пористая структура была определена методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb–1.

Кислотность образца катализатора определена методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД) с помощью прибора TPDRO 1100 (Thermo Scientific), оснащенный детектором по теплопроводности.

Физико–химические свойства катализатора представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико–химические свойства образца катализатора

Свойство	Значение
Содержание CoO, % масс.	4,21
Содержание MoO ₃ , % масс.	24,95
Кислотность, мкмоль NH ₃ /г	802
Пористая структура фр. <0,1 мм	
Удельная площадь поверхности, м ² /г	194,7
Удельный объем пор, см ³ /г	0,45
Эффективный диаметр пор, нм	9,72
Пористая структура фр. 0,5–1,0 мм	
Удельная площадь поверхности, м ² /г	196,6
Удельный объем пор, см ³ /г	0,49
Эффективный диаметр пор, нм	9,13

При измельчении образца катализатора до размера частиц <0,1 мм наблюдается уменьшение значений удельного объема пор и удельной площади поверхности, относительно соответствующих значений у образца катализатора с размером частиц 0,5–1,0 мм.

2.2 Исследование каталитической активности образца катализатора с использованием модельных смесей

Подготовка образца отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки состояла из стадии прокаливания в муфельной печи, технологические

параметры которой представлены в таблице 2.2, а также стадии диспергирования катализатора в процессе размола и отбора фракции с размером частиц менее 0,1 мм при использовании сита с соответствующим размером ячеек.

Таблица 2.2 – Технологические параметры прокаливания образца катализатора

Температура этапа, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Время выдержки, ч
20–200	5	Без выдержки
200–470	2	6

Исследование каталитической активности образца катализатора выполнено с использованием лабораторной установки проточного типа, принципиальная технологическая схема которой представлена на рисунке 2.1. Необходимые значения давления и кратности циркуляции газа обеспечивались подачей азота (ОСЧ по ГОСТ 9293–74). Исследуемый образец катализатора был загружен в реактор в объеме 3 см³.

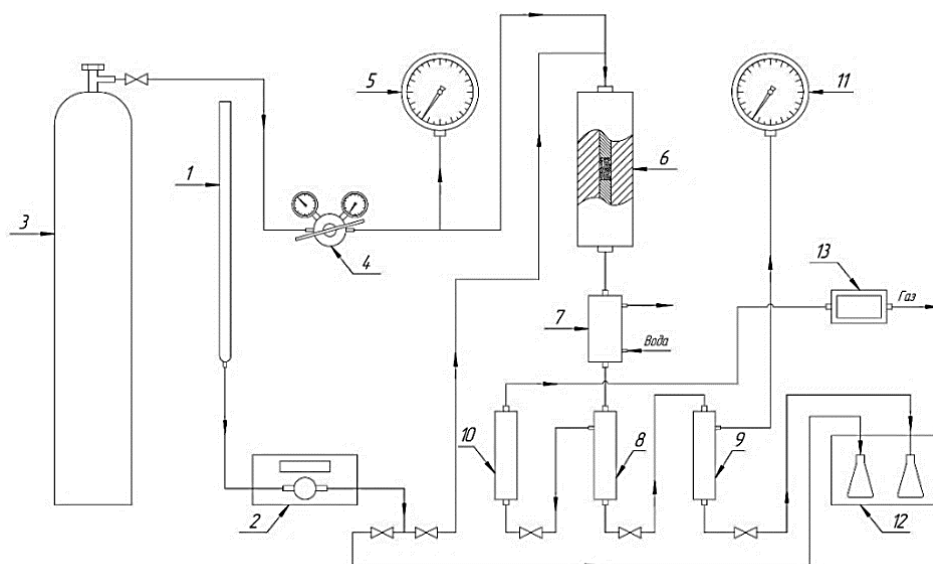


Рис. 2.1. Принципиальная технологическая схема установки:

1 – сырьевая емкость (бюретка); 2 – насос; 3 – баллон с газом; 4 – редуктор; 5,11 – манометры; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – сепаратор высокого давления; 9 – сепаратор низкого давления; 10 – фильтр; 12 – узел отбора проб и промывки; 13 – газовый счетчик.

Идентификация компонентов продуктовой смеси была проведена методом ГХ–МС на приборе Shimadzu GCMS–QP2010 Ultra с использованием колонки DB–PETRO с длиной 100 м и диаметром 0,25 мм. Количественный анализ состава продуктовой смеси произведен с помощью метода газовой хроматографии на приборе Кристалл–2000 с использованием колонки ZB–35 компании Zebron с длиной 30 м и диаметром 0,25 мм. В качестве реактивов при исследовании превращений модельного нефтяного сырья были использованы:

толуол (ЧДА, ГОСТ 5789–78), н-гексан (ЧДА, ГОСТ 4517–2016), н-додекан (ЧДА, ГОСТ Р 8.951–2018) и декалин (ХЧ, СТП ТУ КОМП 1–866-24).

2.3 Исследование превращения нефтяных фракций в присутствии образцов катализаторов

В качестве нефтяных фракций для исследования были выбраны мазут и образцы гудрона. Также в экспериментах были использованы доноры водорода – фракции легкого газойля каталитического крекинга и образцы полимеров (полиэтилен высокого давления (ПВД) по ГОСТ 16337–2022, полиэтилен низкого давления (ПНД) по ГОСТ 16338–85, полипропилен (ПП) по ГОСТ 26996–86 и бутилкаучук (БК) по ГОСТ ISO 2302–2016). Катализатор процесса – регенерированный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки.

Схема проведения экспериментов представлена на рисунке 2.2.

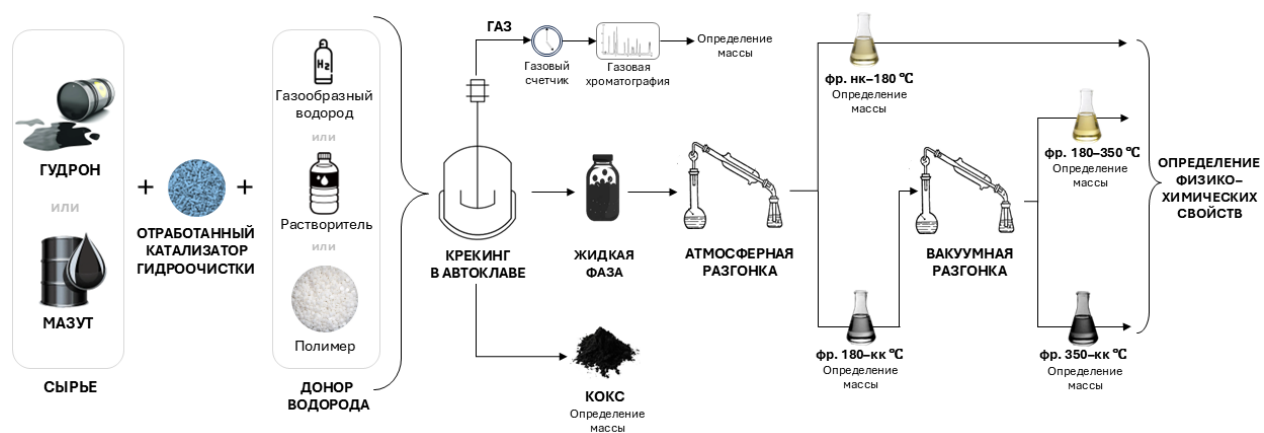


Рис.2.2. Схема проведения экспериментов с использованием нефтяного сырья

Эксперименты по крекингу тяжелого нефтяного сырья проведены в автоклаве. Принципиальная схема автоклава представлена на рисунке 2.3.

В реактор загружался гудрон в количестве 270 г и, при необходимости, образец донора водорода в количествах 2,5 % масс, 5 % масс. и 10 % масс. на сырье процесса, а также фракция образца катализатора. Производился нагрев и выдержка сырьевой смеси в течение 30 минут при заданной температуре процесса. Далее реактор охлаждался до 25 °C и через газовый счетчик выгружался газ реакции. Производился расчет плотности газа по результатам хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл–2000М с детектором по теплопроводности и гелием в качестве газа–носителя. Выполнялся расчет массы выделившегося в результате эксперимента газа. Жидкий продукт реакции

выгружался с фиксацией массы и подвергался разгонке по ГОСТ 2177–99 на узкие фракции: фр. нк–180 °С, фр. 180–350 °С и фр. 350–кк. Масса кокса определялась вычетом из исходной массы сырьевой смеси массы газа и массы полученных жидких фракций. По результатам расчетов сводился общий материальный баланс процесса. Выход светлых фракций являлся суммой процентных выходов фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С.

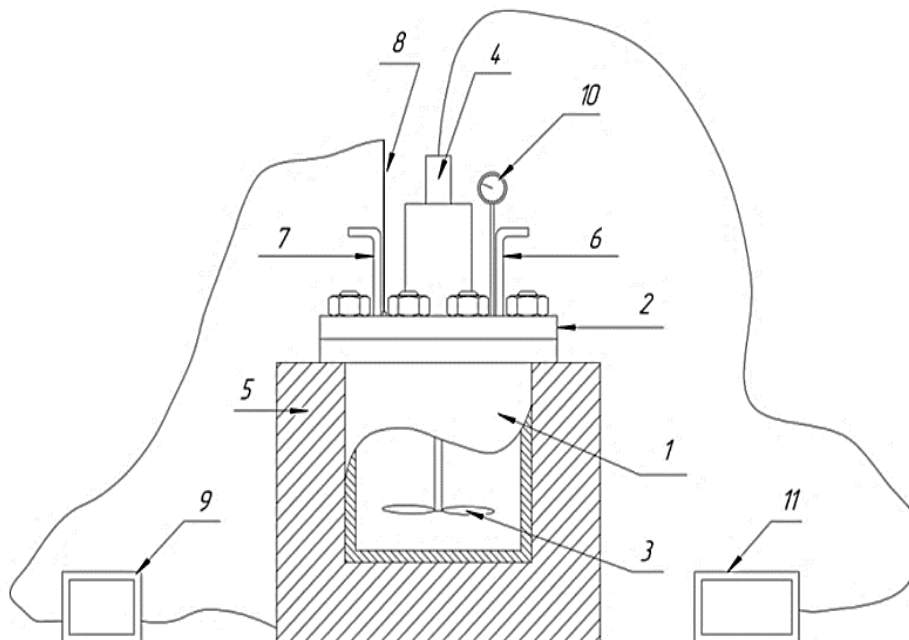


Рис. 2.3. Принципиальная схема автоклава

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

При использовании в качестве донора водорода фракций легкого газойля каталитического крекинга его масса вычиталась из массы полученных светлых фракций, что позволило исключить из результатов расчетов повышение выхода светлых фракций за счет введения растворителя–донора водорода. При введении в систему образцов полимеров материальный баланс рассчитывался исходя из представлений о совместной переработке гудрона и доноров водорода, как тяжелого нефтяного сырья.

Далее проводился анализ физико–химических свойств полученных узких фракций. Плотность сырья и продуктов определялась по ГОСТ 31992.1–2012, кинематическая вязкость по ГОСТ 33–2000 (фр. 180–350 °С), йодные числа по ГОСТ 2070–82, коэффициент рефракции по ГОСТ 18995.2–2022.

Содержание моно–, би– и полициклических ароматических углеводородов определялось методом ВЭЖХ на хроматографе LC–20 Prominence (Shimadzu).

Содержание серы в мазуте, гудроне и нефтяных фракциях определялось с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS.

Кинематическая вязкость мазута, гудрона и фр. 350–кк вычислялась пересчетом из динамической, определенной с помощью реометра Modular Compact Rheometer MCR52 (Anton Paar GmbH, Austria) при различных параметрах.

2.4. Статистическая обработка полученных экспериментальных данных

Для каждой из серий экспериментов по превращению компонентов модельного нефтяного сырья с использованием катализатора на установке проточного типа были определены значения выходов продуктов превращений по различным направлениям, осуществляемых при температурах 430 °С, 450 °С и 470 °С.

Для всех проводимых экспериментов на установке проточного типа осуществляли отбор реакционных проб с периодичностью в 1 час в течение всего времени проведения эксперимента. В каждой временной точке осуществляли расчет материального баланса.

Для оценки точности полученных экспериментальных данных каждый эксперимент проводили от 5 до 6 раз.

Вклад в погрешность измерений выхода определяли с учетом приборной погрешности, представленной в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Вклады приборной погрешности в ошибку эксперимента

Оборудование	Приборная погрешность, %
Газовый хроматограф (Кристалл – 2000М)	0,020
Газовый счетчик	0,040
Микрошприц (100 мкл)	0,010
Аналитические весы	0,025

Абсолютную и относительную погрешности полученных значений a_i выходов продуктов превращений, а также случайную и приборную ошибки измерений и границы доверительного интервала при доверительной вероятности $P = 0,95$ рассчитывали с использованием критерия Стьюдента [196].

В ходе исследования превращения модельных смесей по направлению крекинга модельной смеси «н-додекан-толуол» при температуре 430 °С и ОСПС 1 ч⁻¹ проведено 6 экспериментов. В работе получены значения выходов продуктов превращений: 1,83 %, 1,89 %, 1,83%, 1,91 %, 1,89 % и 1,86 %. Абсолютную и относительную погрешности значений выходов μ продуктов определяли согласно следующему расчету:

1. Среднее арифметическое значение выходов продуктов превращений:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum a_i}{n} = \frac{1,83 \% + 1,89 \% + 1,83 \% + 1,91 \% + 1,89 \% + 1,86 \%}{6} = 1,87 \%. \quad (1.1)$$

2. Точность метода исследования оценивали по результатам параллельных опытов величиной их средней квадратичной ошибки (стандартное отклонение) по формуле:

$$S(\bar{a}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{m \cdot (n - 1)}}. \quad (1.2)$$

где a_i – текущее значение; \bar{a} – среднее арифметическое значение; m – число серий; n – число параллельных опытов, $|\bar{a} - a_i|$ – отклонение среднего значения (\bar{a}) от экспериментального a_i .

$$S(\bar{a}) = \sqrt{\frac{2 \cdot (1,87 - 1,83)^2 + 2 \cdot (1,87 - 1,89)^2 + (1,87 - 1,91)^2 + (1,87 - 1,86)^2}{1 \cdot (6 - 1)}} = 0,035 \%.$$

3. Абсолютная погрешность измерений $\Delta \mu_{\text{абс.}}$ с учетом приборной погрешности, представленной в таблице 2.1, составит:

$$\Delta \mu_{\text{абс.}} = \sqrt{S(\bar{a})^2 + \Delta_{\text{п.}}^2} = \sqrt{0,035^2 + 0,02^2 + 0,01^2} = 0,036 \%. \quad (1.3)$$

Следовательно, выход продуктов по направлению крекинга модельной смеси «н-додекан-толуол» при 430 °С составит $(1,87 \pm 0,036) \%$. Относительная ошибка измерений:

$$\Delta \mu_{i, \text{отн.}} = \frac{\Delta \mu_{\text{абс.}}}{\bar{\mu}} \cdot 100 \% = \frac{0,036}{1,87} \cdot 100 \% = 1,9 \%. \quad (1.4)$$

Доверительный интервал с учетом коэффициента Стьюдента на уровне 95 % доверительной вероятности для данной серии ($P = 0,95$; $f = 5$; $t_s = 2,571$ [197]) составит:

$$\pm (\Delta) = \Delta \mu_{\text{абс.}} \cdot t_s = 0,036 \cdot 2,571 = 0,09 \quad (1.5)$$

Таким образом, выход продуктов в экспериментальной серии составит:

$$\mu = (1,87 \pm 0,09) \%.$$

Относительная ошибка измерений на уровне 95% доверительной вероятности составляет:

$$\frac{0,09}{1,87} \cdot 100 \% = 4,82 \%. \quad (1.6)$$

Таким образом, суммарное отклонение определения выходов продуктов превращений компонентов модельного нефтяного сырья по различным направлениям при температурах 430 °С, 450 °С и 470 °С не превышает максимальной погрешности определений 5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Рассчитанный уровень погрешности определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ использован для оценки экспериментальных ошибок в ходе исследования превращения нефтяных фракций (мазута и гудрона), а также в присутствии полимеров.

Аналогичный расчет (согласно уравнениям 1.1 – 1.6 и в соответствии с таблицей 2.1) применялся в сериях экспериментов термического крекинга в исследуемом интервале температур и в присутствии катализатора, а также при исследовании термического крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и растворителей–доноров водорода и в присутствии образцов полимеров. Каждый эксперимент в автоклаве проводился 2–3 раза. Значения отклонений определения выходов газа, фр. нк–180 °С, фр. 180–350 °С, фр. 350–кк и кокса для всех представленных серий экспериментов составляет от 1,06 % до 3,21%.

Таким образом, максимальное отклонение полученных результатов выходов продуктов во всех проведенных экспериментах составляет $\pm 4,82$ % и не превышает допустимой погрешности определений 5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ КРЕКИНГА В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

Выполнено исследование превращения модельных нефтяных смесей для исследования каталитической активности образца катализатора в условиях крекинга.

Принятые для исследования модельные системы и технологические параметры экспериментов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технологические условия экспериментов

Модельная система	Технологические параметры			
	Давление, МПа	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	КЦГ, нм ³ /м ³ сырья
МС №1 (н-додекан – 99 % масс.; толуол – 1 % масс.)	1,6	430; 450; 470	0,5; 1,0; 2,0; 3,0	200
МС №2 (декалин – 1 % масс.; толуол – 1 % масс.; н-гексан – 98 % масс.)				

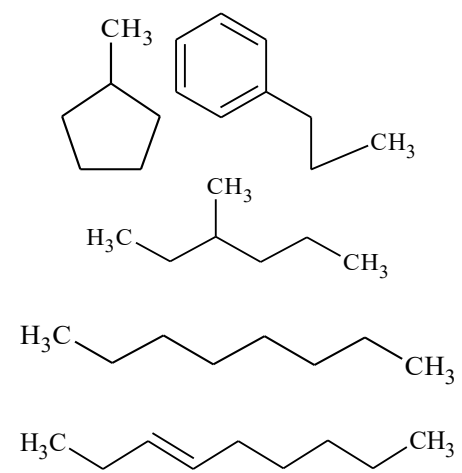
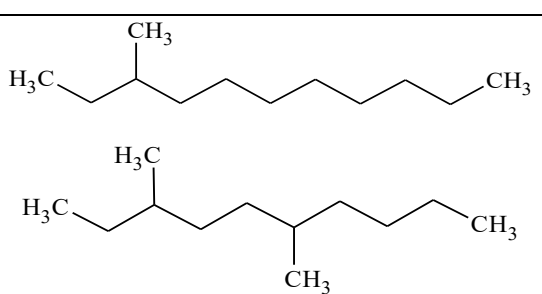
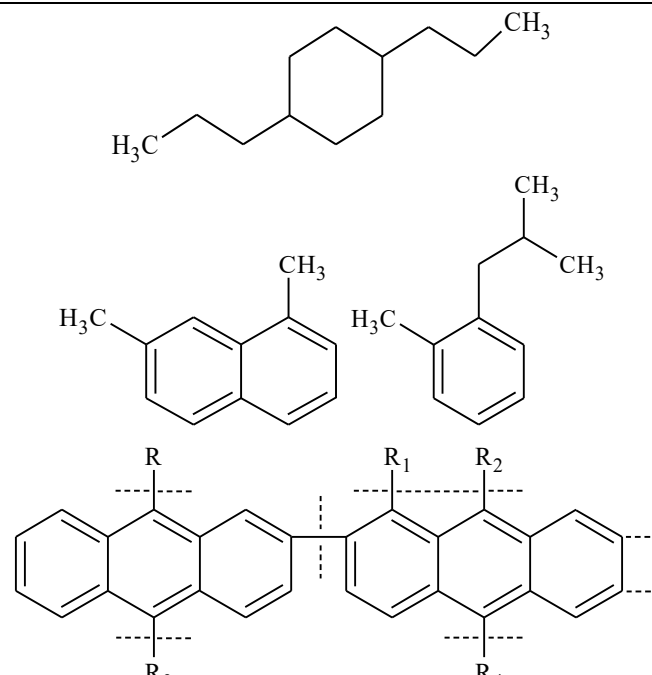
Выбор модельных систем обусловлен целью исследования превращений парафиновых и нафтеновых углеводородов в условиях крекинга нефтяного сырья. В качестве инертного компонента модельной смеси для расчета содержания полученных продуктов методом внутреннего стандарта был выбран толуол.

3.1 Превращения системы «н-додекан – толуол»

Первым этапом работы являлось исследование превращения парафиновых углеводородов в условиях крекинга нефтяного сырья на регенерированном отработанном алюмокобальтмолибденовом катализаторе гидроочистки.

В результате экспериментов были определены основные направления превращения н-додекана в системе «н-додекан – толуол», которые представлены в таблице 3.2., включающей данные о некоторых идентифицированных продуктах каждого из направлений превращения.

Таблица 3.2 – Направления превращения н-додекана в системе «н-додекан – толуол»

Направление превращения н-додекана	Продукты превращения н-додекана
Продукты крекинга	<p>C_1-C_4</p> 
Продукты изомеризации	
Продукты уплотнения	 <p>*по литературным данным [27]</p>

Получение продуктов изомеризации и продуктов крекинга нелинейного строения указывает на наличие в процессе реакций, протекающих по карбокатионному механизму.

Обнаружены продукты уплотнения в полученных катализатах, а также на поверхности катализатора.

По результатам экспериментов были рассчитаны выходы продуктов превращения н–додекана по каждому из направлений. Также в катализатах был обнаружен непрореагировавший н–додекан, концентрация которого уменьшалась с повышением температуры и уменьшением объемной скорости подачи сырья. Данные о выходе продуктов превращения системы «н–додекан – толуол» при всех технологических параметрах представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Выход продуктов превращения системы «н–додекан – толуол» по различным направлениям

Температура, °С	Направление превращения	Выход по направлению при ОСПС (ч ⁻¹), % масс.							
		3		2		1		0,5	
430	крекинг	1,87	4,52	5,74	10,73	11,77	18,07	14,95	24,12
	изомеризация	1,31		2,32		2,95		3,26	
	уплотнение	1,34		2,67		3,35		5,90	
450	крекинг	13,22	15,43	19,51	24,21	29,95	35,89	43,50	55,86
	изомеризация	0,71		1,40		1,91		2,69	
	уплотнение	1,50		3,30		4,03		9,67	
470	крекинг	27,27	30,57	32,99	37,53	47,10	55,07	57,29	71,56
	изомеризация	0,42		0,67		0,93		1,17	
	уплотнение	2,88		3,87		7,03		13,11	

Выход продуктов крекинга и уплотнения увеличивается с ростом температуры процесса и уменьшением объемной скорости подачи сырья. Данные явления согласуются с известными для термического крекинга закономерностями [198].

Наблюдается уменьшение выхода продуктов изомеризации при увеличении температуры процесса. При снижении объемной скорости подачи сырья выход продуктов по данному направлению увеличивается при увеличении общей конверсии сырья.

Нормированная диаграмма выходов продуктов превращения н–додекана по различным направлениям при ОСПС = 2 ч⁻¹ представлена на рисунке 3.1.

Диаграмма показывает процентное соотношение значений выходов по представленным направлениям превращения для каждой температуры, что позволяет выявить относительный вклад каждого направления превращений в результат процесса, рассчитанный для каждой из выделенных групп.

С ростом температуры образование продуктов крекинга начинает все больше превалировать над образованием других продуктов, что объясняется большей интенсивностью протекания реакций.

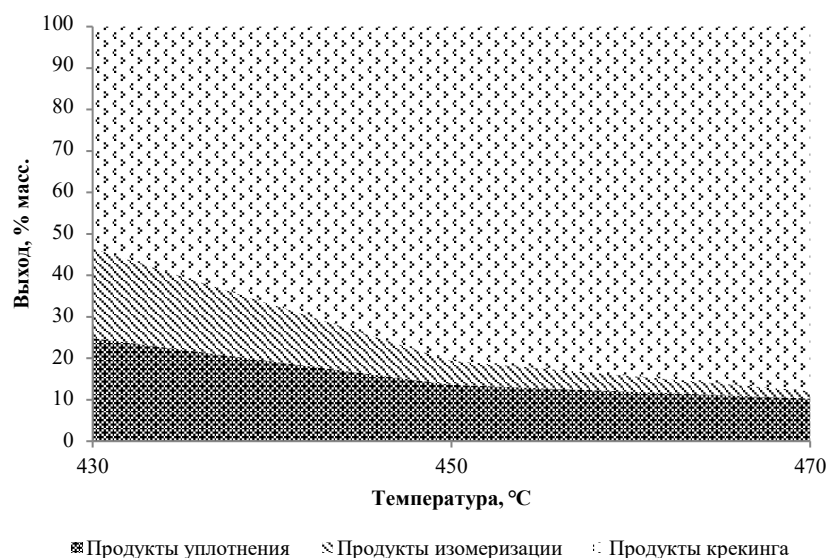


Рис. 3.1. Нормированная диаграмма выходов продуктов н-додекана при ОСПС = 2 ч⁻¹

Также наблюдается тенденция к относительному уменьшению вклада реакций изомеризации. Данное явление согласуется с термодинамикой реакций изомеризации парафиновых углеводородов [199]. Относительный вклад продуктов уплотнения уменьшается с ростом температуры процесса, что объясняется увеличением значимости реакций крекинга.

3.2 Превращения системы «декалин – толуол – н-гексан»

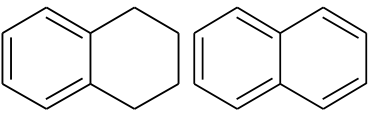
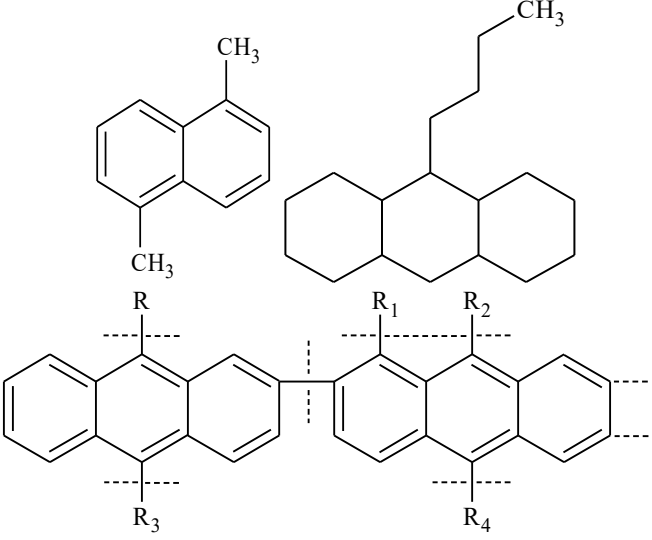
Выполнено исследование превращения нафтеновых углеводородов в условиях крекинга нефтяного сырья на принятом образце катализатора с использованием модельной системы «декалин – толуол – н-гексан».

Полученные продукты конверсии декалина в исследуемой системе были идентифицированы и отнесены к различным группам по направлению превращения, что представлено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Направления превращения декалина в системе «декалин – толуол – н-гексан»

Направление превращения декалина	Продукты превращения декалина
Продукты крекинга и изомеризации	C_1-C_4

Продолжение таблицы 3.4

Направление превращения декалина	Продукты превращения декалина
Продукты дегидрирования	
Продукты уплотнения	 <p>*по литературным данным [27]</p>

Стоит отметить, что по результатам ГХ–МС декалин в значительной степени подвергался дегидрированию с образованием нафталина, что сопровождалось образованием водорода в системе. Продукты уплотнения были обнаружены в полученных катализатах и на поверхности катализатора.

Данные о выходах продуктов по данным направлениям при превращении системы «декалин – н-гексан – толуол» представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Выход продуктов превращения системы «декалин – н-гексан – толуол» по различным направлениям

Температура, °С	Направление превращения	Выход по направлению при ОСПС (ч ⁻¹), % масс.							
		3	2	1	0,5				
430	крекинг и изомеризация	2,26	4,48	6,70	7,81	5,36	13,94	27,81	42,83
	дегидрирование	2,79	8,89	19,33	30,27				
	в т.ч. в нафталин	2,37	7,61	17,49	27,36				
	уплотнение	0,31	0,57	1,78	4,75				
450	крекинг и изомеризация	4,53	5,40	7,54	9,09	14,13	24,49	46,26	60,80
	дегидрирование	8,95	17,89	34,89	46,41				
	в т.ч. в нафталин	7,70	15,98	31,07	42,21				
	уплотнение	0,66	1,20	3,83	5,30				
470	крекинг и изомеризация	9,65	11,18	13,91	15,71	22,85	37,44	59,20	72,96
	дегидрирование	12,19	24,39	41,19	51,40				
	в т.ч. в нафталин	9,51	21,22	35,19	45,53				
	уплотнение	1,02	1,87	4,10	5,85				

В катализатах обнаружен непрореагировавший декалин, концентрация которого уменьшалась с повышением температуры и снижением объемной скорости подачи сырья.

Наблюдается увеличение выхода продуктов по всем направлениям превращения с ростом температуры процесса и уменьшением объемной скорости подачи сырья.

Наибольшие значения выходов продуктов дегидрирования сохраняются во всем диапазоне температур, что указывает на значительную роль реакций дегидрирования в исследуемом процессе. При этом продукты уплотнения образуются в меньшем количестве, чем продукты дегидрирования, что позволяет сделать вывод о большей селективности катализатора по направлению реакций дегидрирования, а не конденсации.

Таким образом, при дегидрировании нафтеновых углеводородов в выбранном температурном интервале образуется водород, который способен взаимодействовать с диеновыми углеводородами в термодеструктивных процессах переработки нефтяных остатков [149], замедляя процесс коксообразования на ранней стадии образования интермедиатов в соответствии с механизмом образования продуктов уплотнения, предложенным М.Е. Левинтером и Г.М. Панченковым [200].

Выводы по главе 3

Проведено исследование каталитической активности регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в условиях крекинга модельных систем «н–додекан – толуол» и «декалин – толуол – н–гексан».

Определено, что парафиновые углеводороды, представителем которых является н–додекан, вступают в реакции крекинга, изомеризации и уплотнения. Рассчитаны выходы продуктов реакций по выделенным направлениям.

Наибольшие выходы продуктов во всем диапазоне температур соответствуют направлению крекинга н–додекана (430 °С – 1,87–14,95 % масс., 450 °С – 13,22–43,50 % масс., 470 °С – 27,27–57,29 % масс.). Доля выхода продуктов изомеризации падает с увеличением температуры процесса. Интенсивность реакций уплотнения увеличивается с ростом температуры. Нафтеновые углеводороды вступают в реакции дегидрирования, крекинга и изомеризации, а также уплотнения. Декалин в системе «декалин – толуол – н–гексан» с наибольшей скоростью превращается в нафталин (430 °С – 2,37–27,36 % масс., 450 °С – 7,70–42,21 % масс., 470 °С – 9,51–45,53 % масс.), вступая в реакцию дегидрирования, в результате которой также образуется водород.

Образование водорода в системе может способствовать гидрированию непредельных углеводородов в процессе крекинга тяжелых нефтяных остатков, способствуя снижению интенсивности реакций уплотнения.

Полученные результаты исследования доказывают перспективность применения регенерированного отработанного катализатора гидроочистки в качестве катализатора термодеструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков из-за его способности крекирования и изомеризации парафиновых углеводородов, а также дегидрирования нафтеновых углеводородов, что при подборе умеренных технологических параметров может уменьшить выход продуктов уплотнения за счет подавления образования предшественников кокса.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ И ДОНОРОВ ВОДОРОДА

4.1 Термический крекинг мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки

Проведено исследование крекинга мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. В качестве сырья процесса использован мазут (фр. 350–кк) с плотностью 0,956 г/см³ и содержанием серы 1,89 % масс. Катализатором процесса выбран регенерированный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки.

4.1.1 Исследование влияния дисперсности катализатора на результаты процесса

Важным фактором при переработке тяжелых нефтяных остатков является дисперсность катализатора, которая определяет доступность каталитически активных центров и скорость его дезактивации, что напрямую влияет на результаты процесса. Проведена серия экспериментов по превращению мазута в присутствии подготовленных образцов катализатора различного фракционного состава. Материальный баланс серии экспериментов представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния дисперсности катализатора (460 °С; 0,1 МПа; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс., при размере частиц образца катализатора, мм				
	<0,10	0,10–0,25	0,25–0,50	0,50–1,00	1,00–2,00
Приход:					
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:					
Газ	0,6	0,3	0,4	0,5	1,3
фр. нк–180 °С	14,4	15,5	15,1	17,2	14,4
фр. 180–350 °С	30,2	31,2	32,1	33,6	28,8
фр. 350–кк	34,5	32,2	31,9	26,9	33,6
Кокс + потери	20,3	20,8	20,5	21,8	21,9
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	45,2	47,1	47,6	51,3	44,6

Как следует из материального баланса, наблюдается повышение выхода фр. нк–180 °С и 180–350 °С с ростом размера частиц катализатора до использования в процессе фр. 1,00–2,00 мм, при которой наблюдается заметное снижение выхода. Процесс коксообразования интенсифицируется с увеличением размера частиц катализатора, что

может свидетельствовать о снижении доступной поверхности катализатора и уменьшении интенсивности реакций переноса водорода.

Значение выхода светлых фракций рассчитано для каждого из экспериментов серии и представлено на рисунке 4.1.

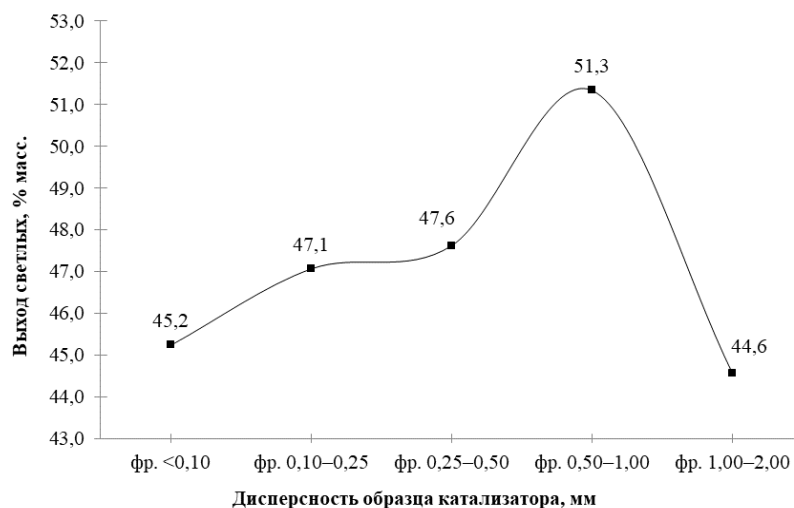


Рис. 4.1. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от фракционного состава катализатора

Выход светлых нефтепродуктов увеличивается по мере увеличения размера частиц катализатора, достигая максимального значения (51,3 % масс.) при использовании фракции с размером частиц 0,50–1,00 мм, дальнейшее увеличение размера частиц катализатора приводит к относительному снижению значения выхода светлых. Данная зависимость может объясняться как размером частиц, так и пористой структурой образцов катализаторов, представленной в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристика пористой структуры исследуемых образцов катализаторов

Образец катализатора	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Эффективный диаметр пор, нм
фр. <0,10 мм	194,7	0,45	9,72
фр. 0,10–0,25 мм	176,6	0,50	8,68
фр. 0,25–0,50 мм	180,6	0,45	9,66
фр. 0,50–1,00 мм	196,6	0,49	9,13
фр. 1,00–2,00 мм	186,6	0,50	11,89

Действительно, образец фр. 0,50–1,00 имеет наиболее развитую пористую структуру, характеризующуюся сочетанием наибольшей удельной площади поверхности и высоким значением удельного объема пор. Образцы катализатора с меньшим размером частиц уступают по результирующему вкладу удельной площади поверхности и удельного объема пор, а также более склонны к закоксовыванию из-за большей внешней удельной площади поверхности, обусловленной размером частиц катализатора, влияющим на

скорость дезактивации катализатора за счет закоксовывания его внешней поверхности. При использовании образца фр. 1,00–2,00 мм, вероятно, возникают диффузионные ограничения, заметно снижающие эффективность его использования.

Анализируя данные пористой структуры и результаты выхода светлых фракций, можно сделать вывод об отсутствии корреляции выхода светлых с эффективным диаметром пор, значений которого, по-видимому, достаточно для протекания реакций в равной мере.

Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния дисперсности катализатора

Физико–химическое свойство	Значение при размере частиц образца катализатора, мм				
	<0,10	0,10–0,25	0,25–0,50	0,50–1,00	1,00–2,00
фр. нк–180 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,759	0,741	0,739	0,742	0,744
Йодное число, г I /100 г	33,7	37,5	37,4	29,2	28,9
Содержание серы, ppm	4808	3750	4336	4269	4150
Коэффициент рефракции	1,412	1,412	1,411	1,414	1,415
фр. 180–350 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,871	0,870	0,869	0,879	0,872
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,61	4,15	3,77	4,81	3,59
Йодное число, г I /100 г	14,5	32,5	26,3	10,1	12,6
Содержание серы, % масс.	1,37	1,40	1,35	1,46	1,31
Коэффициент рефракции	1,472	1,473	1,473	1,472	1,474
фр. 350–кк					
Плотность, ρ_{15}^{15}	1,190	1,079	1,183	1,213	1,211

Анализ физико–химических свойств узких фракций серии экспериментов показывает отсутствие значительных качественных отличий при использовании образцов катализатора различного фракционного состава. При этом можно отметить снижение значений йодного числа у фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С, что свидетельствует о протекании реакции переноса водорода для данного образца в наибольшей степени.

Можно заключить, что фракция регенерированного отработанного катализатора гидроочистки с размером частиц 0,50–1,00 мм является наиболее эффективной в процессе крекинга мазута в присутствии катализатора.

4.1.2 Исследование влияния содержания катализатора на результаты процесса

В целях достижения высоких показателей эффективности процесса, целесообразно исследование влияния количества катализатора суспендированного в сырье на результаты крекинга мазута.

Материальный баланс серии экспериментов с использованием регенерированного катализатора гидроочистки наиболее активной фр. 0,50–1,00 мм при различном процентном содержании представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,50–1,00 мм)

Статья баланса	Выход, % масс., при содержании образца катализатора, % масс.		
	0,05	0,10	0,20
Приход:			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Расход:			
Газ	0,7	0,5	0,4
фр. нк–180 °С	16,1	17,2	15,8
фр. 180–350 °С	32,5	33,6	33,4
фр. 350–кк	30,3	26,9	29,9
Кокс + потери	20,4	21,8	20,5
Итого:	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	49,3	51,3	49,6

На рисунке 4.2 показана зависимость выхода светлых нефтепродуктов от содержания катализатора.



Рис. 4.2. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от содержания катализатора

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о наибольшем выходе фр. нк–180 °С (17,2 % масс.) и фр. 180–350 °С (33,6 % масс.), а также суммарном выходе светлых (51,3 % масс.) при суспендировании в сырье процесса образца катализатора в количестве 0,10 % масс. При меньшем содержании катализатора (0,05 % масс.) не достигается достаточной конверсии сырья (выход светлых – 49,3 % масс.), а при увеличении содержания катализатора (0,20 % масс.) наблюдается повышение

интенсивности реакций уплотнения, что приводит к повышению выхода фр. 350–кк за счет сокращения выхода светлых фракций (выход светлых – 49,6 % масс.).

Физико–химические свойства полученных фракций серии экспериментов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора

Физико–химическое свойство	Значение при содержании образца катализатора, % масс.		
	0,05	0,10	0,20
фр. нк–180 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,749	0,742	0,758
Йодное число, г I /100 г	26,0	29,2	27,5
Содержание серы, ppm	4856	4269	5006
Коэффициент рефракции	1,413	1,414	1,415
фр. 180–350 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,875	0,881	0,880
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,02	4,81	4,16
Йодное число, г I /100 г	22,6	10,1	17,4
Содержание серы, % масс.	1,45	1,46	1,55
Коэффициент рефракции	1,472	1,472	1,473
фр. 350–кк			
Плотность, ρ_{15}^{15}	1,193	1,213	1,104

Анализ данных таблицы показывает отсутствие существенных различий в физико–химических свойствах полученных фракций при различном содержании катализатора в сырье исследуемого термодеструктивного процесса.

В заключение, исследовано влияние содержания катализатора, суспендированного в сырье, на результаты процесса. Выявлено, что наибольшая эффективность процесса достигается при добавке в сырье процесса катализатора в количестве 0,10 % масс.

4.1.3 Сравнение результатов термического крекинга в присутствии катализатора с результатами термического крекинга

Проведено исследование влияния регенерированного катализатора гидроочистки на результаты крекинга мазута в диапазоне температур 450–470 °С. Материальные балансы процесса термического крекинга в присутствии катализатора в сравнении с материальными балансами термического крекинга представлены в таблице 4.6.

Из сравнения материальных балансов видно, что в случае термического крекинга в присутствии катализатора образование газообразных продуктов реакции проходит более интенсивно.

Введение катализатора в сырье процесса позволяет увеличить выход фр. нк–180 °С во всем диапазоне температур.

При термическом крекинге и термическом крекинге в присутствии катализатора фр. <0,10 мм выход фр. 180–350 °С находится на сопоставимом уровне с выходом соответствующей фракции, полученной в процессе термического крекинга, и незначительно зависит от температуры процесса.

Таблица 4.6 – Сравнение материального баланса термического крекинга в присутствии катализатора и термического крекинга при различных температурах процесса (0,1 МПа; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс,								
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. <0,10), °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, (фр. 0,50–1,00), °С		
	450	460	470	450	460	470	450	460	470
Приход:									
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:									
Газ	0,2	0,3	0,4	0,4	0,6	0,8	0,5	0,5	0,6
фр. нк–180 °С	8,0	10,8	16,5	10,8	14,4	19,3	9,5	17,2	18,2
фр. 180–350 °С	30,5	32,3	30,8	29,3	30,2	30,3	36,8	33,6	28,6
фр. 350–кк	51,0	35,8	19,0	49,5	34,5	17,0	42,8	26,9	21,6
Кокс + потери	10,3	20,8	33,3	10,0	20,3	32,6	10,4	21,8	31,0
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	38,7	43,4	47,4	40,5	45,2	50,4	46,7	51,3	47,7
Прирост светлых, % масс.	–	–	–	+1,8	+2,8	+3,0	+8,0	+7,9	+0,3

Повышение выхода светлых нефтепродуктов в данном случае достигается за счет повышения выхода фр. нк–180 °С. В процессе переработки мазута в присутствии образца катализатора фр. 0,50–1,00 мм увеличение температуры процесса приводит к уменьшению выхода фр. 180–350 °С. При всех вариантах организации процесса, значительного изменения выхода кокса не наблюдается.

На рисунке 4.3 представлено сравнение зависимостей выхода светлых нефтепродуктов от варианта процесса в диапазоне температур 450–470 °С.

Характер зависимости выхода светлых нефтепродуктов от температуры процесса идентичен при термическом крекинге и крекинге в присутствии катализатора фр. <0,10 мм, при этом более высокие значения выхода светлых наблюдаются при введении катализатора в систему.

Это объясняется тем, что частицы с большой внешней удельной площадью поверхности быстрее закоксовываются и процесс продолжается в режиме термического

крекинга. Выход светлых увеличивается с ростом температуры в диапазоне 450–470 °С, а при термическом крекинге в присутствии катализатора выше на 1,8–2,7 % масс.

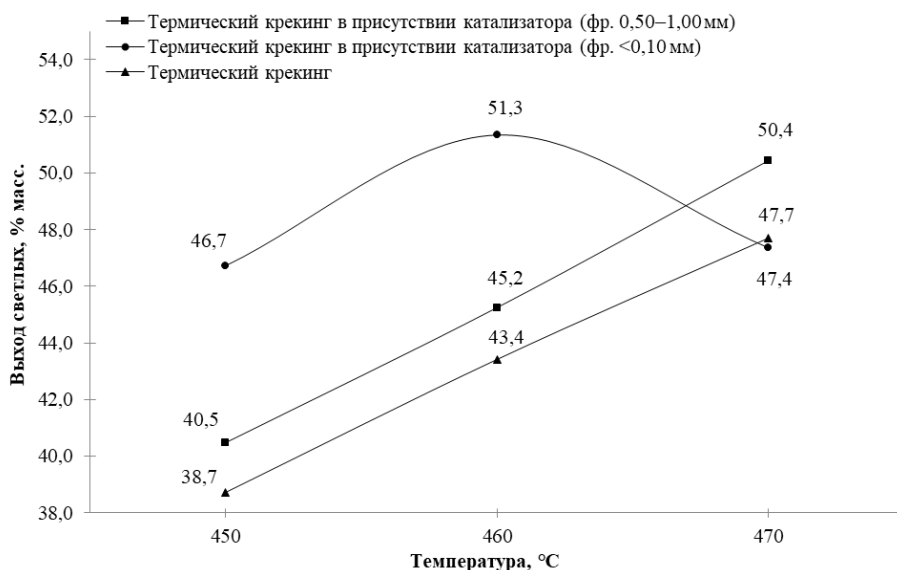


Рис. 4.3. Сравнение зависимостей выхода светлых нефтепродуктов от варианта термодеструктивного процесса в диапазоне температур 450–470 °С

Выход светлых нефтепродуктов при использовании образца катализатора фр. 0,50–1,00 мм имеет экстремальный характер изменения значений. Заметна наибольшая эффективность данного образца катализатора относительно других вариантов проведения процесса в интервале температур 450–460 °С, в котором прирост светлых нефтепродуктов относительно термического крекинга составляет 7,9–8,0 % масс.

Наибольший выход светлых, составляющий 51,3 % масс., достигается при температуре процесса 460 °С, далее выход целевых продуктов падает, что, вероятно, связано с повышением скорости реакций уплотнения или образования газов.

Выполнен анализ физико–химические свойства узких фракций (таблица 4.7)

Таблица 4.7 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по термическому крекингу в присутствии катализатора и термическому крекингу при различных температурах процесса

Физико–химическое свойство	Значение								
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. <0,10 мм), °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, (фр. 0,50–1,00 мм) °С		
	450	460	470	450	460	470	450	460	470
фр. нк–180 °С									
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,774	0,768	0,751	0,766	0,759	0,760	0,762	0,742	0,748
Йодное число, г I /100 г	35,0	31,1	33,8	27,8	33,7	28,4	26,3	29,2	17,0
Содержание серы, ppm	4864	4374	4917	6170	4808	5253	5845	4269	4533
Коэффициент рефракции	1,414	1,411	1,410	1,415	1,412	1,412	1,416	1,414	1,412

Продолжение таблицы 4.7

Физико–химическое свойство	Значение								
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. <0,10 мм), °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, (фр. 0,50–1,00 мм) °С		
	450	460	470	450	460	470	450	460	470
фр. 180–350 °С									
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,869	0,871	0,875	0,872	0,872	0,878	0,879	0,881	0,872
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,86	4,43	3,46	5,33	4,61	3,90	5,21	4,81	3,49
Йодное число, г I/100 г	21,4	18,9	20,2	24,7	14,5	26,7	19,5	10,1	18,5
Содержание серы, % масс.	1,31	1,37	1,45	1,45	1,37	1,31	1,53	1,46	1,17
Коэффициент рефракции	1,476	1,471	1,473	1,477	1,472	1,471	1,475	1,472	1,472
фр. 350–кк									
Плотность, ρ_{15}^{15}	1,177	1,183	1,210	1,210	1,190	1,172	1,195	1,213	1,187

Значения плотности фр. нк–180 °С полностью соответствуют ГОСТ 32513–2013 для всех вариантов процесса, а фр. 180–350 °С характеризуются повышенными значениями плотностей, которые не удовлетворяют требованиям ГОСТ 32511–2013. Кубовый остаток представлен высокоплотной фракцией, плотность которой находится на одном уровне при всех вариантах процесса, что может свидетельствовать об отсутствии отрицательного влияния катализатора на свойства фр. 350–кк.

Значения кинематической вязкости фр. 180–350 °С имеют значения близкие к верхнему порогу допуска по ГОСТ 32511–2013.

Повышение значений плотности и кинематической вязкости фр. 180–350 °С объясняется увеличением выхода высококипящей части данной фракции при введении катализатора в систему

Использование фракций катализатора способствует снижению значений йодных чисел. Содержание серы во фракциях фр. нк–180 °С и 180–350 °С значительно превышает нормы ГОСТ. Светлым фракциям требуется дальнейшая переработка в процессах гидрооблагораживания для понижения содержания серы, повышенное наличие которой объясняется высоким содержанием серы в сырье и отсутствием его подготовки.

Можно сделать вывод, что наиболее эффективно процесс крекинга мазута в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки целесообразно проводить при размере частиц катализатора 0,50–1,00 мм и его содержании в сырье 0,10 % масс., при этом стоит заметить, что необходимо ограничить температуру процесса температурой 460 °С для исключения повышения скорости образования продуктов уплотнения.

4.2 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки

В качестве сырья процесса крекинга в присутствии катализатора был использован гудрон (фр. 520–кк) с плотностью 0,988 г/см³, кинематической вязкостью (при 100 °С) 648 мм²/с и содержанием серы 2,29 % масс. Катализатором процесса являлся регенерированный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки.

4.2.1 Исследование влияния дисперсности катализатора на результаты процесса

Проведена серия экспериментов по изучению влияния дисперсности образца регенерированного отработанного катализатора гидроочистки на результаты крекинга гудрона. В качестве объекта исследования приняты фракции катализатора с размером частиц 0,25–0,50 мм, 0,50–1,00 мм и 1,00–2,00 мм. Материальный баланс серии экспериментов представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния дисперсности катализатора (460 °С; 0,1 МПа; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс., при размере частиц образца катализатора, мм		
	0,25–0,50	0,50–1,00	1,00–2,00
Приход:			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Расход:			
Газ	0,9	0,7	1,3
фр. нк–180 °С	14,7	15,2	11,9
фр. 180–350 °С	24,8	24,6	25,9
фр. 350–кк	20,5	20,6	21,4
Кокс + потери	39,1	38,9	39,5
Итого:	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	39,5	39,8	37,8

Заметна более высокая селективность крекинга в направлении образования бензиновых фракций при использовании образцов катализаторов с размером частиц 0,25–0,50 мм (14,7 % масс.) и 0,50–1,00 мм (15,2 % масс.). Превращение гудрона в присутствии катализатора с размером частиц 1,00–2,00 мм характеризуется повышенным выходом дизельной фракции (25,9 % масс.). Значения выхода кокса находятся на сопоставимом уровне для всех образцов катализаторов.

Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от фракционного состава катализатора отражена на рисунке 4.4.

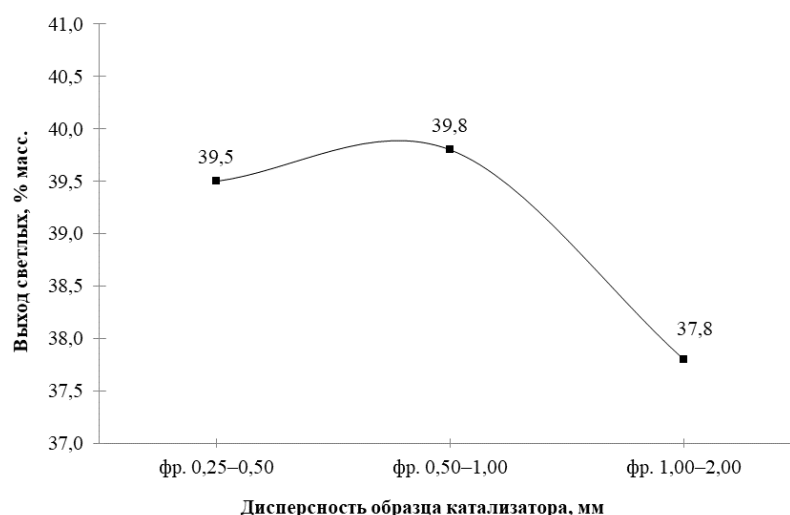


Рис. 4.4. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от фракционного состава катализатора

Наибольший выход светлых фракций возможно получить при использовании образца катализатора с размером частиц 0,50–1,00 мм (39,8 % масс.) за счет повышенного количества образования фр. нк–180 °С при сравнимом уровне выхода фр. 180–350 °С.

Физико–химические свойства полученных фракций представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния дисперсности катализатора

Физико–химическое свойство	Значение при размере частиц образца катализатора, мм		
	0,25–0,50	0,50–1,00	0,20
фр. нк–180 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,729	0,732	0,742
Йодное число, г I /100 г	48,6	35,1	35,4
Содержание серы, ppm	3596	4562	4625
Коэффициент рефракции	1,413	1,411	1,41
фр. 180–350 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,881	0,868	0,870
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,66	3,30	3,53
Йодное число, г I /100 г	32,0	33,0	26,1
Содержание серы, % масс.	1,320	1,090	1,230
Коэффициент рефракции	1,472	1,472	1,474
фр. 350–кк			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,949	0,977	0,985

По мере увеличения размера частиц катализатора наблюдается увеличение плотности и содержания серы в полученных фр. нк–180 °С и плотности фр. 350–кк. Полученные светлые фракции нуждаются в гидрокаталитической переработке для соответствия требованиям ГОСТ, применяемым к моторным топливам.

4.2.2 Исследование влияния содержания катализатора на результаты процесса

Проведена серия экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора на результаты процесса с использованием фракции регенерированного катализатора гидроочистки с размером частиц 0,50–1,00 мм. Материальный баланс экспериментов представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора (460 °С; 0,1 МПа, фр. 0,50–1,00 мм)

Статья баланса	Выход, % масс., при содержании образца катализатора, % масс.		
	0,05	0,10	0,20
Приход:			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Расход:			
Газ	0,5	0,7	0,8
фр. нк–180 °С	15,0	15,2	13,5
фр. 180–350 °С	24,4	24,6	25,8
фр. 350–кк	19,5	20,6	20,8
Кокс + потери	40,6	38,9	39,1
Итого:	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	39,4	39,8	39,3

Наибольший выход бензиновой фракции (15,2 % масс.) при расходе катализатора 0,1 % масс. позволяет сделать вывод о повышенной интенсивности крекинга исходного сырья при данных условиях процесса.

Расход катализатора 0,05 % масс. является недостаточным, на что указывает меньший выход бензиновой (15,0 % масс.) и дизельной фракций (24,4 % масс.). При повышении расхода катализатора до 0,20 % масс. наблюдается меньший выход бензиновой фракции (13,5 % масс.) и несколько больший дизельной (25,8 % масс.), что объясняется интенсификацией реакции уплотнения.

Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от содержания катализатора представлена на рисунке 4.5.

Выход светлых фракций наибольший при использовании регенерированного катализатора гидроочистки в количестве 0,10 % масс. на сырье процесса (39,8 % масс.), что на 0,4 % масс. и 0,5 % масс. превосходит аналогичный параметр при большем и меньшем содержании катализатора соответственно.

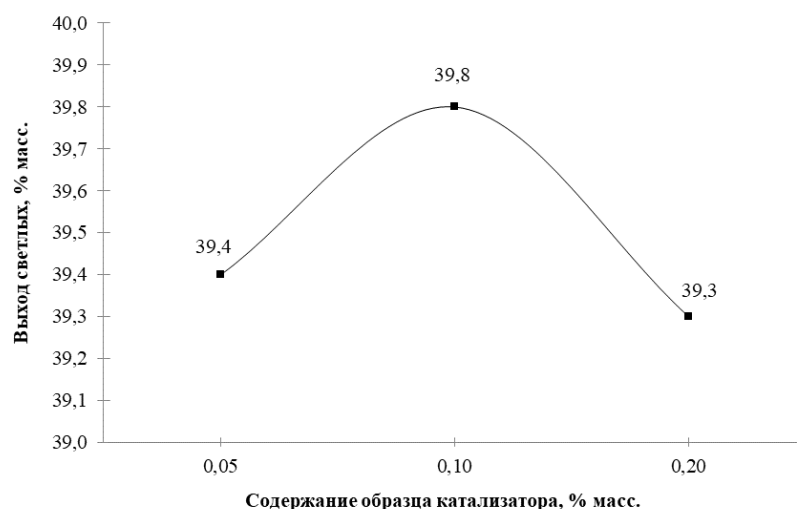


Рис. 4.5. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов от содержания катализатора

Физико–химические свойства полученных фракций представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния содержания катализатора

Физико–химическое свойство	Значение при содержании образца катализатора, % масс.		
	0,05	0,10	0,20
фр. нк–180 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,742	0,732	0,749
Йодное число, г I /100 г	46,1	35,1	42,9
Содержание серы, ppm	4718	4562	4230
Коэффициент рефракции	1,412	1,411	1,415
фр. 180–350 °С			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,876	0,868	0,875
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,92	3,30	3,96
Йодное число, г I /100 г	35,6	33,0	36,0
Содержание серы, % масс.	1,400	1,090	1,350
Коэффициент рефракции	1,471	1,472	1,474
фр. 350–кк			
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,976	0,974	0,973

Наблюдается понижение содержания серы во фр. нк–180 °С с увеличением содержания катализатора, что может быть связано с интенсификацией реакций гидродесульфуризации.

При введении в систему образца катализатора в количестве 0,1 % масс. у фр. нк–180 °С наблюдается снижение значений плотности и йодного числа, а фр. 180–350 °С характеризуется пониженными значениями плотности, кинематической вязкости и содержания серы, что указывает на увеличение качества полученных продуктов.

4.2.3 Сравнение результатов термического крекинга в присутствии катализатора с результатами термического крекинга

Проведено сравнение результатов крекинга гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки с результатами термического крекинга в интервале температур 440–470 °С.

Процессы крекинга в присутствии катализатора проведены в условиях наиболее эффективных параметров по дисперсности и содержанию катализатора – фр. 0,50–1,00 мм и 0,10 % масс. соответственно.

Материальный баланс серии экспериментов отражен в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Сравнение материального баланса термического крекинга в присутствии катализатора и термического крекинга при различных температурах процесса (0,1 МПа; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.							
	Термический крекинг, °С				Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. 0,50–1,00), °С			
	440	450	460	470	440	450	460	470
Приход:								
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:								
Газ	0,3	0,6	0,9	1,5	0,1	0,7	0,7	1,5
фр. нк–180 °С	5,7	9,5	14,2	14,1	8,8	11,8	15,2	16,5
фр. 180–350 °С	28,2	29,1	24,5	22,7	28,9	27,3	24,6	21,2
фр. 350–кк	60,2	45,4	22,5	13,8	56,4	41,3	20,6	9,9
Кокс + потери	5,6	15,4	37,9	47,9	5,8	18,9	38,9	50,9
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	33,9	38,6	38,7	36,8	37,7	39,1	39,8	37,7
Прирост светлых, % масс.	–	–	–	–	+3,8	+0,5	+1,1	+0,9

При всех вариантах проведения процесса крекинга с увеличением температуры повышается выход бензиновой фракции, а также газов процесса. При этом выход дизельной фракции несколько понижается.

Добавление в процесс образца исследуемого катализатора позволяет увеличить выход бензиновой фракции при сопоставимом выходе дизельной фракции, что связано с подавлением образования реакционноспособных соединений (радикалов) и промежуточных продуктов (олефинов).

На рисунке 4.6 представлено сравнение зависимости выхода светлых фракций при термическом крекинге в присутствии катализатора и термическом крекинге гудрона.

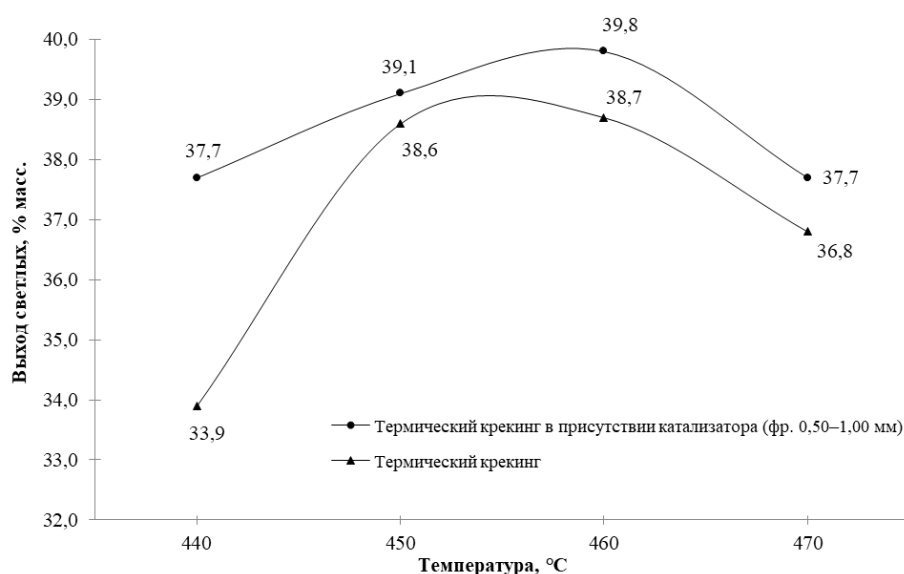


Рис. 4.6. Сравнение зависимостей выхода светлых нефтепродуктов от варианта термодеструктивного процесса в диапазоне температур 440–470 °C

Выход светлых фракций выше во всем диапазоне температур 440–470 °C при добавлении образца катализатора в количестве 0,10 % масс. Наибольший выход светлых фракций достигается при температуре 460 °C (39,8 % масс.).

При меньших температурах процесса крекинг протекает менее интенсивно, а при повышении температуры процесса усиливается вклад нежелательных реакций уплотнения и газообразования, что сопровождается значительным выходом кокса и уменьшением выхода светлых фракций.

Определены физико–химические свойства полученных фракций (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по термическому крекингу в присутствии катализатора и термическому крекингу при различных температурах процесса

Физико–химическое свойство	Значение							
	Термический крекинг, °C				Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. 0,50–1,00 мм), °C			
	440	450	460	470	440	450	460	470
фр. нк–180 °C								
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,764	0,732	0,740	0,734	0,752	0,736	0,732	0,731
Йодное число, г I/100 г	46,1	48,3	32,5	38,8	33,8	45,5	35,1	37,2
Содержание серы, ppm	7870	4958	5022	4529	8134	4118	4562	4302
Коэффициент рефракции	1,415	1,411	1,410	1,405	1,416	1,412	1,411	1,410
фр. 180–350 °C								
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,861	0,875	0,860	0,872	0,873	0,864	0,868	0,860
Кинематическая вязкость при 20 °C, мм ² /с	3,90	4,98	3,05	3,20	4,85	4,03	3,30	2,85

Продолжение таблицы 4.13

Физико–химическое свойство	Значение							
	Термический крекинг, °С				Термический крекинг в присутствии катализатора (фр. 0,50–1,00 мм), °С			
	440	450	460	470	440	450	460	470
фр. 180–350 °С								
Йодное число, г I/100 г	24,4	33,8	21,6	36,3	29,6	30,7	33,0	26,5
Содержание серы, % масс.	1,14	1,20	1,16	1,16	1,25	1,24	1,09	1,37
Коэффициент рефракции	1,475	1,472	1,471	1,469	1,480	1,474	1,472	1,470
фр. 350–КК								
Плотность, ρ_{15}^{15}	1,006	0,998	1,061	0,986	0,999	0,995	0,977	0,993

Наблюдается снижение значений плотности фр. нк–180 °С при увеличении температуры процесса. Значения плотности полученных бензиновых фракций полностью соответствуют требованиям ГОСТ 32513–2013. Плотность дизельных фракций превышает допустимые значения по ГОСТ 32511–2013.

При этом значения кинематической вязкости удовлетворяют требованиям ГОСТ 305–2013 во всех вариантах крекинга.

Также заметна тенденция к уменьшению содержания серы во фр. нк–180 °С при увеличении температуры процесса. Полученным светлым фракциям требуется обработка в процессах гидрооблагораживания из–за высокого содержания общей серы.

Кубовый остаток представлен высокоплотной углеводородной фракцией, значения плотности которой несколько уменьшаются с повышением температуры процесса, что связано с увеличением выхода кокса.

Анализ физико–химических свойств полученных фракций показал, что повышение выхода светлых фракций при введении катализатора в систему не влечет за собой ухудшение качества получаемых продуктов.

4.3 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и растворителей–доноров водорода

В качестве сырья процесса использован гудрон (фр. 520–кк) одного из промышленных предприятий с плотностью 0,996 г/см³, кинематической вязкостью (при 100 °С) 670 мм²/с и содержанием серы 2,44 % масс. Исходным растворителем–донором водорода выбрана фракция легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК (фр. 180–350 °С)). Также были подготовлены образцы растворителей гидрированием и фракционированием легкого газойля каталитического крекинга. Гидрирование выполнялось при давлении 3,0 МПа, температуре 340 °С и объемной скорости подачи сырья

2 ч⁻¹. Физико–химические свойства растворителей–доноров водорода представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Физико–химические свойства растворителей

Физико–химическое свойство	Значение				
	ЛГКК (фр. 180–350 °С) ¹	ГИД ЛГКК (фр. 180–350 °С) ²	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) ³	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) ⁴	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) ⁵
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,901	0,888	0,822	0,854	0,896
Кинематическая вязкость при 20, мм ² /с	2,84	2,60	1,06	1,46	2,67
Содержание ароматических УВ, % масс.	78,5	78,5	78,1	80,6	80,1
в т.ч.: МАУ, % масс.	26,3	31,2	65,1	48,8	14,1
БАУ, % масс.	34,1	33,1	12,7	30,4	42,4
ПАУ, % масс.	18,1	14,2	0,3	1,4	23,7
Коэффициент рефракции	1,510	1,501	1,461	1,477	1,505
Содержание серы, ppm (% масс.)	1,07 (% масс.)	5668	843	1898	5256
Йодное число	17,1	4,5	6,7	3,3	2,8

¹ Образец растворителя – легкий газойль каталитического крекинга (фр. 180–350 °С)

² Образец растворителя – гидрированный легкий газойль каталитического крекинга (фр. 180–350 °С)

³ Образец растворителя – гидрированный легкий газойль каталитического крекинга (фр. 180–220 °С)

⁴ Образец растворителя – гидрированный легкий газойль каталитического крекинга (фр. 220–260 °С)

⁵ Образец растворителя – гидрированный легкий газойль каталитического крекинга (фр. 260–350 °С)

Из данных таблицы видно, что у образца ГИД ЛГКК (фр. 180–350 °С) снижены значения плотности, кинематической вязкости, коэффициента рефракции и содержания серы относительно значений, соответствующих исходному образцу растворителя ЛГКК (фр. 180–350 °С). Также наблюдается повышение значений вышеперечисленных физико–химических свойств с утяжелением фракций гидрированного легкого газойля каталитического крекинга. Значение йодного числа уменьшается при гидрировании исходного образца растворителя и утяжелении фракций.

Содержание ПАУ уменьшается после гидрирования фр. 180–350 °С легкого газойля каталитического крекинга. Основная часть ПАУ, по данным анализа узких фракций, концентрируется во фр. 260–350 °С. По мере утяжеления фракционного состава гидрированного легкого газойля каталитического крекинга уменьшается содержание МАУ, при этом содержание БАУ и ПАУ возрастает.

Исследования проведены при 460 °С и введении в систему регенерированного катализатора гидроочистки фр. 0,5–1,0 мм.

4.3.1 Исследование влияния водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии катализатора

Выполнены эксперименты по исследованию влияния водорода на конверсию тяжелого нефтяного сырья при температуре 460 °С в режиме термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора при давлении 0,1 МПа (без водорода) и 1,5 МПа (в присутствии водорода). Материальный баланс представлен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния водорода на результаты крекинга (460 °С; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.			
	ТК ¹	КАТ ²	ТК+ВОД ³	КАТ+ВОД ⁴
Приход:				
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:				
Газ	0,9	1,0	1,2	1,2
фр. нк–180 °С	12,4	13,1	13,3	14,6
фр. 180–350 °С	20,8	21,4	22,5	21,6
фр. 350–кк	25,3	25,5	29,8	29,0
Кокс + потери	40,5	39,0	33,2	33,6
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	33,2	34,5	35,8	36,2
Прирост светлых, % масс.	–	+1,3	+2,6	+3,0
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–1,5	–7,3	–6,9

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора

³ Термический крекинг в присутствии водорода

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и водорода

При конверсии гудрона без водорода наблюдается повышение выхода светлых фракций на 1,3 % масс. при варианте процесса с добавлением катализатора (КАТ), относительно термического процесса (ТК) за счет увеличения выхода бензиновых и дизельных фракций. Введение водорода в систему положительно сказывается на результатах аналогичных процессов, что подтверждается значительным снижением выхода кокса относительно термического крекинга (на 7,3 % масс. в системе без катализатора (ТК+ВОД) и на 6,9 % масс. в системе с катализатором (КАТ+ВОД). Также наблюдается повышение выхода светлых фракций на 2,6 % масс. (ТК+ВОД) и на 3,0 % масс. (КАТ+ВОД) относительно термического крекинга.

Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния водорода на результаты крекинга

Физико–химическое свойство	Значение			
	ТК ¹	КАТ ²	ТК+ВОД ³	КАТ+ВОД ⁴
фр. нк–180 °С				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,736	0,734	0,726	0,737
Йодное число, г I /100 г	26,5	23,9	24,2	22,5
Содержание серы, ppm	3842	3945	5179	4100
Коэффициент рефракции	1,414	1,418	1,412	1,411
фр. 180–350 °С				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,853	0,854	0,854	0,851
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,00	3,02	3,16	2,72
Йодное число, г I /100 г	20,6	16,2	18,3	13,5
Содержание серы, % масс.	1,08	1,06	1,20	1,04
Коэффициент рефракции	1,473	1,475	1,471	1,469
Содержание ароматических УВ, % масс.	57,0	59,4	57,7	57,0
в т.ч.: МАУ, % масс.	28,4	26,1	29,4	29,5
БАУ, % масс.	23,4	27,2	23,5	23,0
ПАУ, % масс.	5,2	6,1	4,8	4,5
фр. 350–кк				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,995	1,060	1,050	0,994
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	192,1	197,0	148,1	143,9

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора

³ Термический крекинг в присутствии водорода

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и водорода

Повышенное содержание серы во фр. нк–180 °С при введении катализатора в систему объясняется большим выходом данной фракции за счет деструкции высокомолекулярных соединений, характеризующихся высоким содержанием серы. Наблюдается уменьшение содержания серы во фр. 180–350 °С при введении катализатора в систему.

Физико–химические свойства полученных фракций свидетельствуют о необходимости дальнейшей их переработки в гидрокаталитических процессах для получения компонентов моторных топлив.

Стоит отметить некоторое снижение значений йодного числа фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С при добавлении водорода в систему, при этом лучшие показатели достигаются при введении катализатора в систему. Снижение значений йодного числа во фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С и содержания ПАУ во фр. 180–350 °С при введении водорода в систему свидетельствует о протекании реакций гидрирования нестабильных олефиновых углеводородов, что приводит к подавлению образования реакционноспособных радикалов – предшественников кокса.

4.3.2 Исследование влияния фракционного состава растворителя–донора водорода на результаты процесса

Проведены эксперименты по влиянию растворителей–доноров водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава на результаты процесса при 460 °С представлен в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава растворителя (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора, 5,0 % масс. растворителя)

Статья баланса	Выход, % масс.					
	ТК ¹	ЛГКК (фр. 180– 350 °С) ²	ГИД ЛГКК (фр. 180– 350 °С) ³	ГИД ЛГКК (фр. 180– 220 °С) ⁴	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С) ⁵	ГИД ЛГКК (фр. 260– 350 °С) ⁶
Приход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	0,9	1,2	1,4	1,4	1,4	1,5
фр. нк–180 °С	12,4	13,3	13,3	15,0	14,1	13,7
фр. 180–350 °С	20,8	20,1	20,5	20,4	21,5	19,7
фр. 350–кк	25,3	32,0	32,3	33,8	33,2	31,3
Кокс + потери	40,5	33,4	32,5	29,4	29,8	33,8
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	33,2	33,4	33,8	35,4	35,6	33,4
Прирост светлых, % масс.	–	+0,2	+0,4	+2,2	+2,4	+0,2
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–7,1	–8,0	–11,1	–10,7	–6,7

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора и легкого газойля каталитического крекинга (фр. 180–350 °С)

³ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 180–350 °С)

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 180–220 °С)

⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С)

⁶ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 260–350 °С)

Выход кокса при использовании всех образцов растворителя значительно ниже, относительно термического крекинга (снижение на 6,7–11,1 % масс.) и сопоставим с вариантом крекинга в присутствии газообразного водорода.

Сравнение результатов процесса с использованием образца ЛГКК (фр. 180–350 °С) и образца ГИД ЛГКК (фр. 180–350 °С) показывает больший выход светлых фракций (прирост в 0,4 % масс.) при варианте с использованием образца, подготовленного гидрооблагораживанием. Также в присутствии гидрированной фракции наблюдается более эффективное снижение коксообразования (8,0 % масс. относительно термического

процесса). В результате сделан вывод о целесообразности использования образцов растворителей с дополнительной подготовкой в виде насыщения водородом.

Различная эффективность по выходу светлых фракций и снижению коксообразования объясняется различными физико–химическими свойствами исследуемых образцов растворителей и различным содержанием водорода в данных фракциях.

Образцы ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) и ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) преимущественно содержат МАУ и ПАУ, которые способствуют растворению асфальтенов и предотвращают их агрегацию. При анализе влияния фракционного состава растворителя сделан вывод о большем выходе светлых фракций при использовании образца растворителя ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) – прирост в 2,4 % масс. относительно термического крекинга (ТК). Также стоит отметить уменьшение выхода кокса на 10,7 % масс. относительно термического процесса (ТК) и на 3,8 % масс. относительно крекинга в присутствии катализатора и водорода (КАТ+ВОД). Данная фракция рекомендована для дальнейших исследований.

Образец растворителя ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) проявляет наименьшую активность в реакциях подавления коксообразования, что связано с большим содержанием ПАУ, которые обладают меньшей растворяющей способностью и склонны к реакциям уплотнения. В таблице 4.18 представлено сравнение физико–химических свойств полученных узких фракций.

Таблица 4.18 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава растворителя

Физико–химическое свойство	Значение					
	ТК ¹	ЛГКК ²	ГИД ЛГКК (фр. 150–350 °С) ³	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) ⁴	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) ⁵	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) ⁶
фр. нк–180 °С						
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,736	0,731	0,726	0,729	0,735	0,731
Йодное число, г I /100 г	26,5	15,5	16,2	21,0	20,5	16,0
Содержание серы, ppm	3842	3264	3331	3105	3412	3570
Коэффициент рефракции	1,414	1,426	1,462	1,455	1,435	1,430
фр. 180–350 °С						
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,853	0,859	0,855	0,855	0,857	0,864
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,00	2,85	2,46	2,47	2,74	2,74
Йодное число, г I /100 г	20,6	8,0	11,2	10,8	9,9	8,9
Содержание серы, % масс.	1,08	1,02	1,03	0,99	1,01	1,12

Продолжение таблицы 4.18

Физико–химическое свойство	Значение					
	ТК ¹	ЛГКК ²	ГИД ЛГКК (фр. 150–350 °С) ³	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) ⁴	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) ⁵	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) ⁶
фр. 180–350 °С						
Коэффициент рефракции	1,473	1,472	1,472	1,473	1,472	1,475
Содержание ароматических УВ, % масс.	57,0	59,0	59,9	59,9	59,9	59,4
в т.ч.: МАУ, % масс.	28,4	28,7	29,6	32,2	30,6	28,1
БАУ, % масс.	23,5	25,2	24,8	22,4	25,2	25,1
ПАУ, % масс.	5,1	5,1	5,4	5,3	4,1	6,2
фр. 350–кк						
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,999	1,101	1,050	1,058	1,048	1,054
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	192,1	153,6	133,3	150,7	131,6	135,0

¹ Термический крекинг² Термический крекинг в присутствии катализатора и легкого газойля каталитического крекинга³ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 150–350 °С)⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 180–220 °С)⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С)⁶ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 260–350 °С)

Значения плотности в светлых фракциях не изменяются при сравнении термического крекинга и крекинга в присутствии катализатора и растворителя–донора водорода. Наблюдается снижение значений йодных чисел при введении каждого из образцов растворителей в систему.

Анализ физико–химических свойств фр. 180–350 °С показал снижение значений кинематической вязкости при введении образцов растворителей в систему, что является положительным результатом.

При выбранном, как наиболее эффективном, варианте процесса при использовании в качестве растворителя–донора водорода образца ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс. наблюдается наименьшее содержание ПАУ во фр. 180–350 °С.

Показательным является снижение кинематической вязкости крекинг–остатка во всех процессах с введением водорода. Введение в систему образца ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) с последующим выделением вместе с полученной фр. 180–350 °С позволяет снизить вязкость фр. 350–кк в 1,46–1,69 раз в зависимости от дозировки растворителя.

4.3.3 Исследование влияния содержания растворителя–донора водорода на результаты процесса

Выполнено исследование влияния содержания растворителя в системе на результаты крекинга гудрона в присутствии образца катализатора. Материальный баланс серии при 460 °С отражен в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния содержания растворителя (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.			
	ТК ¹	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 2,5 % масс. ²	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 5,0 % масс. ³	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 10,0 % масс. ⁴
Приход:				
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:				
Газ	0,9	1,4	1,4	1,3
фр. нк–180 °С	12,4	14,2	14,1	15,3
фр. 180–350 °С	20,8	21,0	21,5	18,7
фр. 350–кк	25,3	27,6	33,2	38,0
Кокс + потери	40,5	35,8	29,8	26,7
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	33,2	35,2	35,6	34,0
Прирост светлых, % масс.	–	+2,0	+2,4	+0,8
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–4,7	–10,7	–13,8

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 2,5 % масс.

³ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс.

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 10,0 % масс.

Наблюдается снижение выхода кокса с увеличением содержания образца растворителя в системе. Значение выхода светлых фракций достигает своего максимума при введении в сырье процесса 5,0 % масс. образца растворителя (выход светлых – 35,6 % масс.). При дальнейшем увеличении содержания растворителя до 10,0 % масс. интенсифицируются реакции переноса водорода от молекул донора водорода к молекулам олефинов, что способствует подавлению образования продуктов уплотнения, но также и замедляет крекинг по радикально–цепному механизму, поэтому выход светлых фракций снижается.

Выход кокса снижается с увеличением содержания растворителя при одновременном повышении выхода фр. 350–кк, что позволяет сделать вывод о подавлении реакций уплотнения за счет физического (растворение и препятствие агрегации асфальтенов) и химического (допирование водорода предшественникам кокса) действия растворителя.

Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов представлены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния содержания растворителя

Физико–химическое свойство	Значение			
	ТК ¹	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 2,5 % масс. ²	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 5,0 % масс. ³	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 10,0 % масс. ⁴
фр. нк–180 °С				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,736	0,725	0,735	0,726
Йодное число, г I /100 г	26,5	20,0	20,5	23,2
Содержание серы, ppm	3842	3546	3412	3301
Коэффициент рефракции	1,414	1,468	1,435	1,464
фр. 180–350 °С				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,853	0,855	0,857	0,865
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,00	2,71	2,74	2,61
Йодное число, г I /100 г	20,6	6,3	9,9	12,9
Содержание серы, % масс.	1,08	1,01	1,01	0,91
Содержание ароматических УВ, % масс.	57,0	60,1	59,9	65,6
в т.ч.: МАУ, % масс.	28,4	28,4	30,6	29,8
БАУ, % масс.	23,5	25,5	25,2	31,9
ПАУ, % масс.	5,1	6,2	4,1	3,9
фр. 350–кк				
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,995	1,081	1,044	0,999
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	192,1	113,6	131,6	131,9

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 2,5 % масс.

³ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс.

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 10,0 % масс.

Наблюдается значительное снижение йодного числа и содержания серы во фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С и кинематической вязкости фр. 180–350 °С при введении растворителя в систему. Также стоит отметить некоторое повышение значений плотности у фр. 180–350 °С с увеличением содержания образца растворителя в системе.

4.4 Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и образцов полимеров

В качестве сырья процесса использован гудрон с плотностью 0,991 г/см³, кинематической вязкостью (100 °С) 663 мм²/с и содержанием серы 2,35 % масс.

Катализатор процесса – регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки фр. 0,5–1,0 мм.

4.4.1 Исследование физико–химических свойств образцов полимеров

Выполнено исследование физико–химических свойств образцов полимеров, принятых в качестве добавок к сырью крекинга (полиэтилен высокого давления (ПВД), полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен (ПП), бутилкаучук (БК). Плотность образцов полимеров представлена в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Плотность образцов полимеров

Образец полимера	Плотность, ρ_4^{20}
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	0,916
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	0,930
Полипропилен (ПП)	0,912
Бутилкаучук (БК)	0,940

Значения плотности образцов соответствуют литературным данным [201].

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рисунке 4.7.

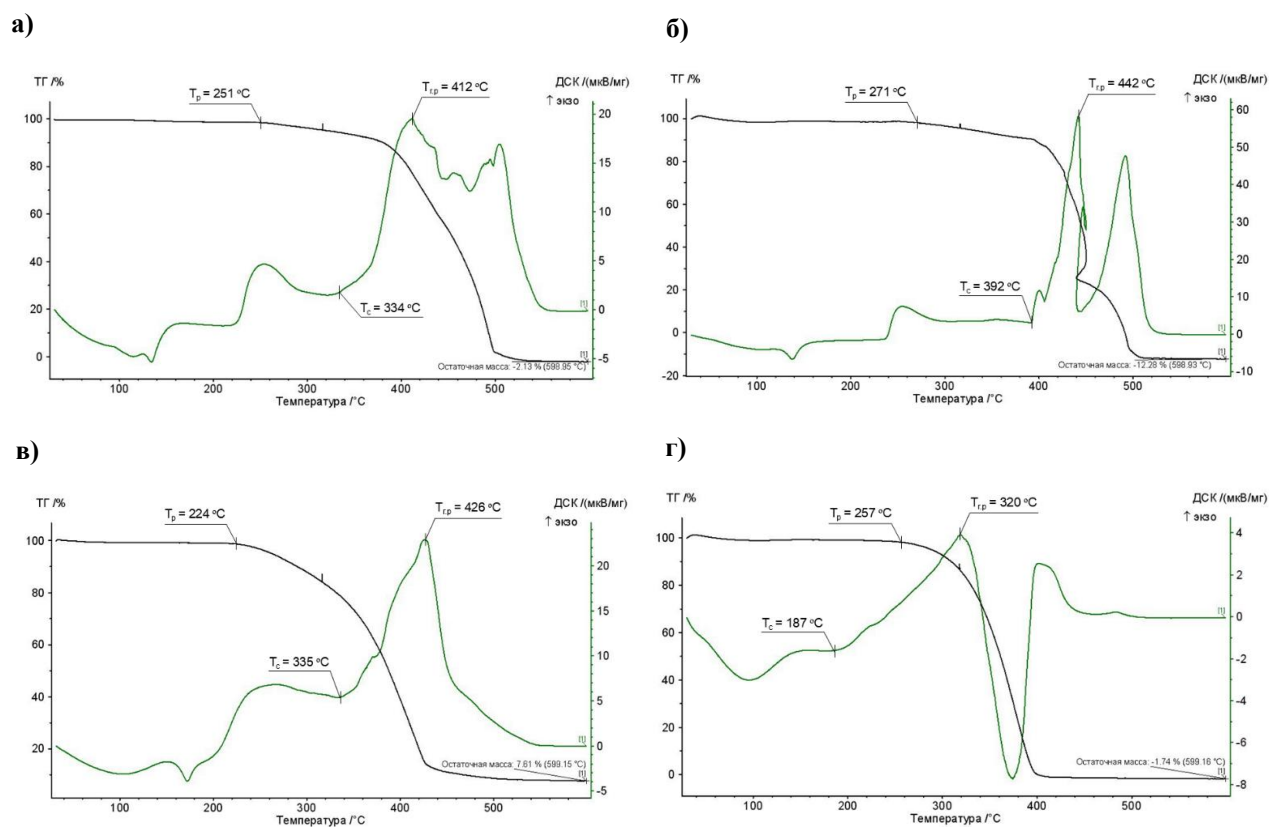


Рис.4.7. Результаты ТГА и ДСК образцов полимеров, где:
а–ПВД; б–ПНД; в–ПП; г–БК

Полученные данные позволяют сделать вывод о полной деструкции образцов ПВД, ПНД и БК, в то время как образец ПП разлагается с остатком, что может свидетельствовать о наличии примесей в образце ПП.

Значение температуры в точке начала потери массы по кривой ТГА при исследовании образцов соответствует температуре начала термического разложения полимеров. Температура самовоспламенения образцов полимеров соответствует значению температуры в точке начала роста экзотермического эффекта при горении. Температурой глубокого распада образцов полимеров принято считать значение температуры в точке максимума кривой ДСК экстремального характера.

В таблице 4.22 представлены сводные данные по результатам термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблица 4.22 – Сводные данные по результатам ТГА и ДСК

Образец полимера	Температура разложения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Температура глубокого разложения, °С
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	251	334	412
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	271	392	442
Полипропилен (ПП)	224	335	426
Бутилкаучук (БК)	257	187	320

Образцы полимеров подвергаются разложению в диапазоне температур 224–271 °С. Температура разложения исследуемых образцов полимеров увеличивается в ряду: ПП < ПВД < ПНД < БК. Наименьшие значения температуры разложения зафиксированы у образцов ПП (224 °С) и ПВД (251 °С).

Температуры самовоспламенения находятся в диапазоне температур 187–392 °С. Данное свойство обусловлено стабильностью связей в полимерной цепи и физической структурой полимера. Наименьшими температурами глубокого разложения характеризуются образцы БК (320 °С) и ПВД (412 °С).

4.4.2 Исследование влияния содержания полимера на результаты процесса

Выполнены эксперименты по исследованию влияния содержания образца полимера (на примере ПВД, характеризующегося наименьшей температурой разложения при полной деструкции без остатка) на конверсию тяжелого нефтяного сырья при температуре 460 °С в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Материальный баланс представлен в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния содержания образца полимера (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.				
	ТК ¹	КАТ ²	ПВД, 2,5 % масс. ³	ПВД, 5,0 % масс. ⁴	ПВД, 10,0 % масс. ⁵
Приход:					
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:					
Газ	1,0	1,1	0,7	0,7	0,8
фр. нк–180 °С	12,9	13,5	12,5	11,6	11,0
фр. 180–350 °С	21,9	22,5	22,9	22,6	21,6
фр. 350–кк	27,2	27,4	34,2	36,9	43,1
Кокс + потери	37,0	35,5	29,7	28,2	23,5
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	34,8	36,0	35,4	34,2	32,6
Прирост светлых, % масс.	–	+1,2	+0,6	–0,6	–2,2
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–1,5	–7,3	–8,8	–13,5

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора

³ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 2,5 % масс.

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 5,0 % масс.

⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 10,0 % масс.

Результаты экспериментов свидетельствуют о снижении выхода кокса при добавке в систему образцов ПВД в количествах 2,5–10,0 % масс. на сырье. При увеличении концентрации полимера наблюдается уменьшение выхода кокса при снижении выхода светлых фракций, что объясняется перераспределением водорода между полимером и тяжелыми нефтяными остатками, что подавляет его коксование, но и снижает скорость реакций крекинга. Наибольшая эффективность по выходу светлых фракций достигнута при добавлении 2,5 % масс. ПВД – прирост светлых фракций составляет 0,6 % масс. при снижении выхода кокса на 7,3 % масс.

В таблице 4.24 представлено сравнение физико–химических свойств полученных узких фракций.

Таблица 4.24 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния содержания образца полимера

Физико–химическое свойство	Значение				
	ТК ¹	КАТ ²	ПВД, 2,5 % масс. ³	ПВД, 5,0 % масс. ⁴	ПВД, 10,0 % масс. ⁵
фр. нк–180 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,731	0,734	0,739	0,726	0,731
Йодное число, г I / 100 г	38,00	39,39	40,1	34,6	38,0
Содержание серы, ppm	3929	3850	3688	3402	3357
Коэффициент рефракции	1,411	1,415	1,410	1,413	1,418

Продолжение таблицы 4.24

Физико–химическое свойство	Значение				
	ТК ¹	КАТ ²	ПВД, 2,5 % масс. ³	ПВД, 5,0 % масс. ⁴	ПВД, 10,0 % масс. ⁵
фр. 180–350 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,858	0,859	0,848	0,857	0,849
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,05	3,10	3,40	3,48	4,36
Йодное число, г I /100 г	21,8	30,1	23,37	27,70	27,31
Содержание серы, % масс.	1,10	1,05	1,03	1,03	0,99
Коэффициент рефракции	1,471	1,470	1,482	1,475	1,465
Содержание ароматических УВ, % масс.	56,8	58,5	63,2	60,2	56,3
в т.ч.: МАУ, % масс.	29,8	26,9	22,5	25,8	26,6
БАУ, % масс.	20,5	24,1	26,2	21,9	20,2
ПАУ, % масс.	6,5	7,5	14,5	12,5	9,5
фр. 350–кк					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,913	0,990	0,963	0,969	0,989
Кинематическая вязкость, при 100 °С, мм ² /с	195	210	214	220	237

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора

³ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 2,5 % масс.

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 5,0 % масс.

⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 10,0 % масс.

Происходит снижение содержания серы у фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С при введении образцов полимеров в систему. Также наблюдается незначительно повышение кинематической вязкости фр. 180–350 °С, при этом значение увеличивается с повышением содержания образца полимера. В то же время полученные значения вязкости удовлетворяют требованиям ГОСТ 32511–2013. Значения йодного числа находятся на сопоставимом уровне у фр. нк–180 °С и несколько увеличиваются у фр. 180–350 °С. Наблюдается увеличение содержания ПАУ во фр. 180–350 °С при введении образца полимера, что сопровождается большим выходом данной фракции.

Также несколько увеличиваются значения плотности и вязкости полученных фр. 350–кк при введении образца полимера, что объясняется большим выходом данной фракции при уменьшении выхода кокса.

4.4.3 Исследование влияния добавки различных образцов полимеров на результаты процесса

Выполнено исследование влияния добавки образцов полиэтилена высокого давления (ПВД), полиэтилена низкого давления (ПНД), полипропилена (ПП) и бутылкачука

(БК) на результаты процесса. Материальный баланс серии экспериментов представлен в таблице 4.25.

Таблица 4.25 – Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния различных образцов полимеров (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора, 2,5 % масс. образца полимера)

Статья баланса	Выход, % масс.				
	ТК ¹	ПВД ²	ПНД ³	ПП ⁴	БК ⁵
Приход:					
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:					
Газ	1,0	0,7	0,7	0,5	0,7
фр. нк–180 °С	12,9	12,5	14,0	13,6	14,0
фр. 180–350 °С	21,9	22,9	19,3	22,0	19,3
фр. 350–кк	27,2	34,2	28,5	28,2	28,5
Кокс + потери	37,0	29,7	37,5	35,7	37,5
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	34,8	35,4	33,3	35,6	33,3
Прирост светлых, % масс.	–	+0,6	–1,5	+0,8	–1,5
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–7,3	–1,5	–1,3	+0,5

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена низкого давления

⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полипропилена

⁶ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца бутилкаучука

По данным таблицы можно сделать вывод о значительно меньшей эффективности снижения коксообразования при добавлении в систему ПП (снижение на 1,3 % масс. относительно термического крекинга), относительно добавки ПВД (снижение на 7,3 % масс. относительно термического крекинга). При добавлении БК ингибирование реакций уплотнения не наблюдается. Выход светлых фракций увеличивается относительно термического крекинга при добавлении ПВД и ПП на 0,6 % масс. и 0,8 % масс. соответственно.

В таблице 4.26 представлено сравнение физико–химических свойств полученных узких фракций.

Таблица 4.26 – Физико–химические свойства узких фракций серии экспериментов по исследованию влияния различных образцов полимеров

Физико–химическое свойство	Значение				
	ТК ¹	ПВД ²	ПНД ³	ПП ⁴	БК ⁵
фр. нк–180 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,731	0,739	0,735	0,740	0,723
Йодное число, г I/100 г	38,0	40,1	32,4	37,0	31,6
Содержание серы, ppm	3929	3688	3755	3590	3890
Коэффициент рефракции	1,41	1,41	1,40	1,41	1,41

Продолжение таблицы 4.26

Физико–химическое свойство	Значение				
	ТК ¹	ПВД ²	ПНД ³	ПП ⁴	БК ⁵
фр. 180–350 °С					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,858	0,848	0,837	0,846	0,847
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,05	3,40	2,53	3,48	2,56
Йодное число, г I/100 г	21,8	23,4	17,0	21,0	15,6
Содержание серы, % масс.	1,10	1,03	1,05	1,01	1,05
Коэффициент рефракции	1,471	1,482	1,471	1,479	1,475
Содержание ароматических УВ, % масс.	56,8	63,2	56,3	55,4	56,2
в т.ч.: МАУ, % масс.	29,8	22,5	27,8	28,8	28,6
БАУ, % масс.	20,5	26,2	22,1	20,2	20,8
ПАУ, % масс.	6,5	14,5	6,4	6,4	6,8
фр. 350–кк					
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,913	0,963	0,981	0,973	0,971
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	195	220	205	201	209

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена низкого давления

⁵ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полипропилена

⁶ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца бутилкаучука

Наблюдается снижение содержания серы во фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С. Плотность фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С при введении образцов полимеров в систему изменяется незначительно и находится на сопоставимом уровне. Значение кинематической вязкости фр. 180–350 °С снижается при использовании в качестве доноров водорода образцов ПНД и БК, что также сопровождается снижением значений йодного числа. Значительное повышение содержания ПАУ наблюдается только у фр. нк–180 °С, полученной в процессе совместного крекинга гудрона и образца ПВД, что объясняется большим выходом фракции.

Значения плотности и кинематической вязкости фр. 350–кк повышаются, что сопровождается увеличением выхода данной фракции.

Физико–химические свойства фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С свидетельствуют о необходимости дальнейшей переработки во вторичных гидрогенизационных процессах для возможности вовлечения в процессы компаундирования товарных топлив.

Результаты исследований показали эффективность совместной переработки гудрона с образцами полимеров в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Наблюдается повышение выхода светлых фракций и снижение выхода кокса.

4.5 Сравнительный анализ результатов крекинга гудрона в присутствии различных доноров водорода

В качестве сырья процесса использован гудрон с плотностью 0,991 г/см³, кинематической вязкостью (100 °С) 663 мм²/с и содержанием серы 2,35 % масс. Катализатор процесса – регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки фр. 0,5–1,0 мм.

В таблице 4.21 представлен сравнительный материальный баланс серии экспериментов по крекингу в отсутствие водорода, крекингу с добавкой полиэтилена высокого давления (ПВД) и крекингу с добавкой фракции гидрированного легкого газойля каталитического крекинга ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С).

Таблица 4.21 – Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по термическому крекингу и крекингу в присутствии доноров–водорода (460 °С; 0,1 МПа; фр. 0,5–1,0 мм; 0,10 % масс. катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.					
	ТК ¹	КАТ ²	ПВД (без кат.), 2,5 % масс. ³	ПВД, 2,5 % масс. ⁴	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С) (без кат.), 5,0 % масс. ⁵	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С), 5,0 % масс. ⁶
Приход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	1,0	1,1	0,8	0,7	0,4	1,4
фр. нк–180 °С	12,9	13,5	12,3	12,5	13,6	14,4
фр. 180–350 °С	21,9	22,5	22,1	22,9	22,2	22,3
фр. 350–кк	27,2	27,4	35,5	34,2	34,3	35,2
Кокс + потери	37,0	35,5	29,3	29,7	29,5	26,7
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	34,8	36,0	34,4	35,4	35,8	36,7
Прирост светлых, % масс.	–	+1,2	–0,4	+0,6	+1,0	+1,9
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–1,5	–7,7	–7,3	–7,5	–10,3

¹ Термический крекинг

² Термический крекинг в присутствии катализатора

³ Термический крекинг в присутствии образца полиэтилена высокого давления в количестве 2,5 % масс.

⁴ Термический крекинг в присутствии катализатора и образца полиэтилена высокого давления в количестве 2,5 % масс.

⁵ Термический крекинг в присутствии гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс.

⁶ Термический крекинг в присутствии катализатора и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс.

Результаты исследования свидетельствуют о значительном снижении выхода кокса при введении доноров–водорода (на 7,3–10,3 % масс. в зависимости от варианта

проведения процесса). Выход светлых фракций увеличивается в процессах переработки гудрона в присутствии донора водорода и образца катализатора, относительно совместной термической переработки (прирост в 1,0 % масс. при использовании ПВД и прирост в 0,9 % масс. при использовании ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С).

Наибольшая эффективность по выходу светлых фракций и снижению выхода кокса наблюдается при использовании в качестве донора–водорода ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс. в присутствии образца катализатора.

Выводы по главе 4

1. Проведено исследование термического крекинга мазута в присутствии регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки.

Определено влияние степени дисперсности катализатора на результаты процесса. Выявлено, что наибольший выход светлых нефтепродуктов достигается при использовании фракции катализатора с размером частиц 0,50–1,00 мм. Полученный результат объясняется наибольшим результирующим вкладом удельной площади поверхности и удельного объема пор образца катализатора, а также размером частиц, влияющим на скорость дезактивации катализатора за счет закоксуывания его внешней поверхности.

Исследовано влияние содержания катализатора, суспендированного в сырье, на результаты процесса. Наибольшая эффективность процесса достигается при добавке в сырье процесса катализатора в количестве 0,10 % масс., что подтверждается меньшим выходом светлых нефтепродуктов при большем и меньшем содержании.

Выполнено сравнение результатов термического крекинга и термического крекинга мазута в присутствии катализаторов фр. <0,10 мм и фр. 0,50–1,00 мм при температурах 450–470 °С. Зависимость выхода светлых от температуры при термическом крекинге и термическом крекинге в присутствии образца катализатора фр. <0,10 мм имеет линейный характер, а выход светлых нефтепродуктов прямо пропорционален температуре процесса, при этом более высокие значения выхода светлых наблюдаются при введении катализатора в систему.

При термическом крекинге в присутствии образца катализатора фр. 0,50–1,00 мм наблюдается зависимость выхода светлых нефтепродуктов от температуры, описываемая функцией экстремального характера. Процесс наиболее эффективен в диапазоне температур 450–460 °С (прирост светлых относительно термического крекинга – 7,9–8,0 % масс.), при дальнейшем повышении температуры до 470 °С выход целевых

фракций снижается из-за увеличения скорости реакций уплотнения (прирост светлых относительно термического крекинга – 0,3 % масс.). Наибольший выход светлых фракций в 51,3 % масс. достигается при температуре 460 °С.

2. Проведено исследование процесса термического крекинга гудрона в присутствии регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки.

Исследовано влияние степени дисперсности образца катализатора на результаты крекинга гудрона. Повышенный выход бензиновой фракции наблюдается при использовании катализатора с размером частиц 0,25–0,50 мм и 0,50–1,00 мм, а дизельной фракции при использовании фракции с большим диаметром частиц 1,00–2,00 мм. Наибольший выход светлых фракций в 39,8 % масс. достигается при размере частиц 0,50–1,00 мм, что позволяет сделать вывод о целесообразности использования данной фракции катализатора при переработке гудрона.

Исследовано влияние содержания катализатора на превращения гудрона в присутствии исследуемого катализатора. Наибольший выход светлых фракций (39,8 % масс.) достигается при использовании регенерированного катализатора гидроочистки в количестве 0,10 % масс. на сырье процесса. При меньшем содержании катализатора реакции крекинга протекают с меньшей интенсивностью, что ведет к пониженному выходу светлых фракций (39,4 % масс.), а при большем содержании катализатора интенсифицируются реакции уплотнения, что приводит к большему выходу кокса и крекинг-остатка, что также сопровождается меньшим выходом светлых фракций (39,3 % масс.).

Проведена сравнительная серия экспериментов крекинга в присутствии катализатора с термическим крекингом гудрона при температурах процесса 440–470 °С.

При введении в систему исследуемого образца катализатора увеличивается выход бензиновой фракции при сохранении уровня выхода дизельной фракции, что ведет к повышению выхода светлых фракций во всем диапазоне температур.

Наибольший прирост светлых (3,8 % масс.) достигается при температуре процесса 440 °С, а наибольшие абсолютные значения соответствуют температурам процесса 450 °С (39,1 % масс.) и 460 °С (39,8 % масс.).

Можно сделать вывод, что наиболее эффективно процесс термического крекинга мазута и гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки целесообразно проводить при размере частиц катализатора 0,50–1,00 мм и его содержании в сырье 0,10 % масс., при этом стоит заметить, что необходимо ограничить

температуру процесса температурой 460 °С для исключения повышения скорости образования продуктов уплотнения.

Полученные в результате исследуемого процесса фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С требуют дальнейшей переработки в процессах гидроочистки на НПЗ с целью снижения содержания серы, а также вероятно, и вторичных процессах увеличивающих качество нефтяных фракций для получения компонентов товарных моторных топлив.

3. Выполнено исследование термического крекинга гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга в качестве растворителя–донора водорода.

Введение водорода (давление 1,5 МПа) в сырье крекинга позволяет увеличить выход светлых фракций (на 3,0 % масс. в присутствии катализатора и на 2,6 % масс. без катализатора) и снизить выход кокса (на 6,9 % масс. в присутствии катализатора и на 7,3 % масс. без катализатора). Повышение выхода светлых фракций в присутствии образца катализатора связано с подавлением реакций уплотнения.

Исследовано влияние гидрирования легкого газойля каталитического крекинга (ГИД ЛГКК) на результаты процесса. Наблюдается повышение выхода светлых фракций на 0,2 % масс. и уменьшение выхода кокса на 0,9 % масс. относительно процесса с исходным образцом легкого газойля каталитического крекинга.

Проведены эксперименты по оценке влияния фракционного состава на результаты процесса. Выявлено, что использование образцов ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) и ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) позволяет получить больший прирост светлых фракций относительно ГИД ЛГКК (фр. 150–350 °С). Введение образца ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) характеризуется наименьшей эффективностью в связи с его химическим составом, что позволяет сделать вывод о необходимости исключения данной фракции из состава растворителя–донора водорода. Наибольший прирост светлых фракций относительно термического процесса (2,4 % масс.) достигается при использовании ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С), что также сопровождается снижением выхода кокса на 10,7 % масс.

Выполнено исследование влияния содержания образца растворителя–донора водорода на результаты крекинга гудрона. Наибольший выход светлых фракций достигнут при содержании растворителя в системе в количестве 5,0 % масс. на сырье. При меньшем содержании в 2,5 % масс. выход светлых фракций уменьшается на 0,3 % масс. при снижении эффективности подавления коксообразования (выход кокса на 6,0 % масс больше относительно процесса с 5,0 % масс. растворителя). Содержание растворителя в количестве

10,0 % масс. ведет к уменьшению выхода светлых фракций на 1,6 % масс. при снижении выхода кокса 3,1 % масс. (относительно процесса с 5,0 % масс. растворителя)

По результатам работы сделан вывод о наибольшей эффективности исследуемого процесса при введении в систему 5,0 % масс. гидрированного легкого газойля каталитического крекинга фр. 220–260 °С. Данное технологическое решение позволяет повысить выход светлых фракций на 2,4 % масс. и понизить выход кокса на 10,7 % масс. при снижении вязкости крекинг–остатка относительно термического крекинга. Также стоит отметить, что данный вариант переработки гудрона позволяет снизить выход кокса на 3,8 % масс. относительно крекинга в присутствии катализатора и давлении водорода 1,5 МПа.

Анализ физико–химических свойств узких фракций позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшей доработки качества фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С в гидрогенизационных процессах для производства компонентов товарных моторных топлив.

4. Выполнено исследование крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и образцов полимерных отходов (полиэтилен высокого давления (ПВД), полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен (ПП) и бутылкачук (БК)).

Результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что наименьшей температурой глубокого разложения характеризуется образец ПВД (320 °С), что является признаком большего потенциала для использования в термодеструктивных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Проведено исследование влияния содержания образца полимера (на примере ПВД) на результаты крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки.

Происходит снижение выхода кокса при добавлении полимера (в количестве 2,5–10,0 % масс. на сырье процесса), при этом наблюдается уменьшение выхода кокса по мере увеличения содержания полимера с одновременным снижением выхода светлых фракций.

Наибольший выход светлых (35,4 % масс.) достигается при введении 2,5 % масс. ПВД, что на 0,6 % масс. превышает выход светлых фракций при термическом процессе. При этом наблюдается снижение выхода кокса на 7,3 % масс. относительно термического процесса.

Наблюдается снижение содержания серы в полученных светлых фракциях. Также повышается содержание ароматических углеводородов во фр. 180–350 °С, при этом содержание ПАУ уменьшается с повышением концентрации ПВД, что связано с превращением ПАУ в более высокомолекулярные структуры, которые переходят во фр. 350–кк, что подтверждается повышением ее плотности.

Выполнено исследование влияния добавки каждого из образцов исследуемых полимеров результаты крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки.

Эффективность по снижению выхода кокса при добавлении образца полимера в количестве 2,5 % масс. увеличивается в ряду: БК (+0,5 % масс. кокса) < ПП (–1,3 % масс. кокса) < ПНД (–1,5 % масс. кокса) < ПВД (–7,3 % масс. кокса).

Выход светлых фракций увеличивается при добавлении в сырье процесса ПВД и ПП на 0,6 % масс. и 0,8 % масс. соответственно.

Физико–химические свойства фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С свидетельствуют о необходимости обработки в гидрокаталитических процессах для соответствия качеству товарных моторных топлив по ГОСТ.

В результате проведен сравнительный анализ результатов наиболее эффективных вариантов крекинга гудрона в присутствии полиэтилена высокого давления и гидрированного легкого газойля каталитического крекинга (фр. 220–260 °С).

Исследования показали снижение выхода кокса при введении в систему доноров водорода (на 7,3–10,3 % масс. относительно термического крекинга), при этом в большинстве случаев данный эффект сопровождается повышением выхода светлых фракций (на 0,6–1,9 % масс. относительно термического крекинга).

При использовании в качестве донора–водорода ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) в количестве 5,0 % масс. в присутствии образца исследуемого катализатора наблюдается наибольшая эффективность по выходу светлых фракций (прирост на 1,9 % масс. относительно термического крекинга) и уменьшению выхода кокса (снижение на 10,3 % масс. относительно термического крекинга).

В результате, можно сделать вывод о возможности повышения выхода светлых фракций без потери в их качестве в процессе крекинга гудрона при добавлении регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки и доноров водорода, что может представлять высокий интерес в связи с большой сырьевой базой отработанных катализаторов гидроочистки и отходов полимерной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование превращения модельного нефтяного сырья в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки в условиях крекинга. Парафиновые углеводороды вступают в реакции крекинга, изомеризации и уплотнения. Нафтенновые углеводороды активно дегидрируются. При наличии доноров–водорода в системе, катализатор способен инициировать реакции трансфера водорода, тем самым гидрируя молекулы предшественников кокса.

2. Исследовано превращение мазута в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Наиболее эффективно процесс протекает при размере частиц катализатора 0,5–1,0 мм и его содержании в сырье 0,1 % масс, что при температуре 460 °С позволяет получить выход светлых 51,3 % масс. при приросте в 7,9 % масс., относительно термического крекинга.

3. Проведено исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Большой выход светлых фракций, как и при крекинге мазута, достигнут при использовании катализатора с размером частиц 0,5–1,0 мм и его содержании в сырье 0,1 % масс. При температуре процесса 460 °С выход светлых фракций составил 39,8 % масс., при этом прирост относительно термического крекинга составил 1,1 % масс.

4. Выполнено исследование влияния растворителей–доноров водорода на результаты термического крекинга в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Сделан вывод о наибольшей эффективности процесса по выходу светлых фракций и снижению выхода кокса при введении в систему 5 % масс. ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С). При температуре 460 °С выход светлых составил 35,6 % масс., что превышает выход светлых фракций при термическом крекинге на 2,4 % масс. Снижение выхода кокса составило 10,7 % масс.

5. Исследовано совместное превращение гудрона и образцов полимеров (ПВД, ПНД, ПП, БК) в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. Наибольшая эффективность по выходу светлых фракций при температуре 460 °С достигнута при добавлении 2,5 % масс. ПВД (35,4 % масс.). Данные условия позволили снизить выход кокса на 7,3 % масс. относительно термического крекинга, при увеличении выхода светлых фракций 0,6 % масс.

6. Выполнено сравнение материальных балансов наиболее эффективных процессов крекинга гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и доноров–водорода. Добавление 2,5 % масс. ПВД позволяет увеличить выход светлых нефтепродуктов на 0,6 % масс. и снизить выход кокса на 7,3 % масс. Введение в систему

5 % масс. образца ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) ведет к увеличению выхода светлых фракций на 1,9 % масс. и снижению выхода кокса на 10,3 % масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, J. Amide-assisted synthesis of TS-1 zeolites with active $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 2 $(\text{OH})_2$ $(\text{OSi})_2$ sites toward efficient oxidative desulfurization / J. Zhang, R. Bai, Z. Feng, J. Li // *Appl. Catal., B.* – 2024. – Vol. 342. – P. 123339.
2. Mironov, N. Impact of asphaltenes on the adsorption behavior of petroleum vanadyl porphyrins: Kinetic and thermodynamic aspects / N. Mironov, D. Milordov, E. Tazeeva, D. Tazeev, G. Abilova, S. Yakubova, M. Yakubov // *Energy Fuels.* – 2021. – Vol. 35. – № 18. – P. 14527–14541
3. Chen, Z. Composition of sulfur species in deasphalted oils and their molecular-level transformation during the hydrotreating process / Z. Chen, Y. Wang, J. Wu, B. Wang, T. Jiang, J. Yu, C. Xu // *Fuel.* – 2022. – Vol. 328. – P. 125335.
4. Niyonsaba, E. Recent advances in petroleum analysis by mass spectrometry / E. Niyonsaba, J. M. Manheim, R. Yerabolu, H. I. Kenttämä // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 91. – № 1. – P. 156–177.
5. Zhang, J. Structure and reactivity of Iranian vacuum residue and its eight group-fractions / J. Zhang, Y. Tian, Y. Qiao, C. Yang, H. Shan // *Energy Fuels.* – 2017. – Vol. 31. – № 8. – P. 8072–8086.
6. Samie, M. S., Mortaheb, H. R. Novel correlations for prediction of SARA contents of vacuum residues / M. S. Samie, H. R. Mortaheb // *Fuel.* – 2021. – Vol. 305. – P. 121609.
7. Cui, Q. Interaction of vanadyl complexes in atmospheric residue with their matrixes: An ESR study in a temperature range up to 170°C . / Q. Cui, X. Ma, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, A. Al-Mutairi, A. M. Marafi, I. Mochida // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – № 33. – P. 20587–20593.
8. Danial-Fortain, P. Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions / P. Danial-Fortain, T. Gauthier, I. Merdrignac, H. Budzinski // *Catalysis Today.* – 2010. – Vol. 150. – № 3–4. – P. 255–263.
9. Strausz, O. P. The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils / O. P. Strausz, E. M. Lown. – Calgary: Alberta Energy Research Institute. – 2003. – 689 p.
10. Sharma, A. Insights into molecular and aggregate structures of asphaltenes using HRTEM / A. Sharma, O. C. Mullins. – *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics* (eds). – New York: Springer New York. – 2007. – P. 205–229.
11. Alimohammadi, S. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips / S. Alimohammadi, S. Zendehboudi, L. James // *Fuel.* – 2019. – Vol. 252. – P. 753–791.

12. Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum / J. G. Speight. – Boca Raton: CRC press. – 2006. – 984 p.
13. Zhou, X. Characterization of saturated hydrocarbons in vacuum petroleum residua: redox derivatization followed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / X. Zhou, Y. Zhang, S. Zhao, K. H. Chung, C. Xu, Q. Shi // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – № 1. – P. 417–422.
14. Muller, H. Saturated Compounds in Heavy Petroleum Fractions / H. Muller, Q. Saleem // *Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 9. – P. 10713–10723.
15. Zhao, F. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking / F. Zhao, Y. Liu, N. Lu, T. Xu, G. Zhu, K. Wang // *Energy Rep.* – 2021. – Vol. 7. – P. 4249–4272.
16. Pham, P. T. A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydroprocessing / P. T. Pham, C. Q. Pham, T. T. Dam, Q. A. Nguyen, T. M. Nguyen // *Fuel Process. Technol.* – 2025. – Vol. 267. – P. 108170.
17. Porter, D. J. Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass spectrometry / D. J. Porter, P. M. Mayer, M. Fingas // *Energy Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – № 4. – P. 987–994.
18. Elsharkawy, A. M. Characterization of asphaltenes and resins separated from water-in-oil emulsions / A. M. Elsharkawy, T. A. Al-Sahhaf, M. A. Fahim // *Pet. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 26. – № 2. – P. 153–169.
19. Якубова, С. Г. Распределение ванадия и никеля при двухстадийном экстракционном фракционировании асфальтенов тяжелых нефтей / С. Г. Якубова, Г. Р. Абилова, Э. Г. Тазеева, Ю. Ю. Борисова, Д. В. Милордов, Н. А. Миронов, М. Р. Якубов // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 8. – С. 868–875.
20. Spiecker, P. M. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation / P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, P. K. Kilpatrick // *Colloids Surf., A*. – 2003. – Vol. 220. – № 1–3. – P. 9–27.
21. Liang, T. Elucidating the chemical structures of petroleum resin using solid-state ¹³C NMR / T. Liang, X. H. Lin, Y. R. Zou, Z. W. Zhan // *Chem. Geol.* – 2023. – Vol. 630. – P. 121492.
22. Laxalde, J. Characterisation of heavy oils using near-infrared spectroscopy: optimisation of pre-processing methods and variable selection / J. Laxalde, C. Ruckebusch, O. Devos, N. Caillol, F. Wahl, L. Duponchel // *Anal. Chim. Acta*. – 2011. – Vol. 705. – № 1–2. – P. 227–234.
23. Nielsen, K. E. Quantitative analysis of constituents in heavy fuel oil by ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and multivariate data analysis / K. E. Nielsen, J. Dittmer, A. Malmendal, N. C. Nielsen // *Energy Fuels*. – 2008. – Vol. 22. – № 6. – P. 4070–4076.

24. Barrera, D. M. Molecular weight and density distributions of asphaltenes from crude oils / D. M. Barrera, D. P. Ortiz, H. W. Yarranton // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – № 5. – P. 2474–2487.
25. Powers, D. P. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes / D. P. Powers, H. Sadeghi, H. W. Yarranton, F. G. A. Van Den Berg // *Fuel*. – 2016. – Vol. 178. – P. 218–233.
26. Gray, M. R. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes / M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, X. Tan // *Energy Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3125–3134.
27. Zhao, S. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking / S. Zhao, L. S. Kotlyar, J. R. Woods, B. D. Sparks, K. Hardacre, K. H. Chung // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80. – № 8. – P. 1155–1163.
28. Sheremata, J. M. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey // *Energy Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – № 5. – P. 1377–1384.
29. Madeira, N. C. Study of the influence of resins on the asphaltene aggregates by 1H DOSY NMR / N. C. Madeira, K. P. Rainha, J. Mendonça, V. Lacerda Jr, L. S. Chinelatto Jr, S. M. de Menezes, A. C. Neto // *Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 5. – P. 5679–5688.
30. Dong, X. Investigation of the relative abundances of single-core and multicore compounds in asphaltenes by using high-resolution in-source collision-activated dissociation and medium-energy collision-activated dissociation mass spectrometry with statistical considerations / X. Dong, Y. Zhang, J. Milton, R. Yerabolu, L. Easterling, H. I. Kenttämä // *Fuel*. – 2019. – Vol. 246. – P. 126–132.
31. Chacón-Patiño, M. L. Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: Selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy Fuels*. – 2018. – Vol. 32. – № 1. – P. 314–328.
32. Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2179–2207.
33. Gonçalves, M. L. A. Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues / M. L. A. Gonçalves, D. A. Ribeiro, A. M. R. Teixeira, M. A. G. Teixeira // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – № 4. – P. 619–623.
34. Bai Y. Q. Subsea Engineering Handbook (2nd edition) / Y. Bai Q. Bai. – Gulf Professional Publishing. – 2019. – 938 p.

35. Speight, J. G. The desulfurization of heavy oils and residua / J. G. Speight. – CRC Press. – 1999. – 480 p.
36. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем. – 2002. – 672 с.
37. Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учеб. пособие / С. А. Ахметов. – СПб.: Недра. – 2006. – 868 с.
38. Castañeda, L. C. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum / L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, J. Ancheyta // Fuel. – 2012. – Vol. 100. – P. 110–127.
39. Banerjee D.K. Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen: From Recovery to Refinery / D.K. Banerjee. – Penn Well. – 2012. – XVII, 185 p.
40. Sawarkar, A. N. Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review / A. N. Sawarkar, A. B. Pandit, S. D. Samant, J. B. Joshi // Can. J. Chem. Eng. – 2007. – Vol. 85. – № 1. – P. 1–24.
41. Ali, M. A. A comprehensive review covering conventional and structured catalysis for methanol to propylene conversion / M. A. Ali, S. Ahmed, N. Al-Baghli, Z. Malaibari, A. Abutaleb, A. Yousef // Catal. Lett. – 2019. – Vol. 149. – № 12. – P. 3395–3424.
42. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: КолосС. – 2007. – 334 с.
43. Ancheyta, J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum / J. Ancheyta. – CRC Press. – 2013. – 524 с.
44. Furimsky, E. Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds / E. Furimsky // Fuel Process. Technol. – 2000. – Vol. 67. – № 3. – P. 205–230.
45. Магомедов, Р. Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р. Н. Магомедов, А. З. Попова, Т. А. Марютина, Х. М. Кадиев, С. Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 267–267.
46. Суханов, А. А. Нетрадиционные ресурсы углеводородов - резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа России / А. А. Суханов, В. П. Якуцени, Ю. Э. Петрова // Нефтегазовая геол. Теор. и практ. – 2012. – Т. 7. – № 4. – С. 23.
47. Хаджиев, С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С. Н. Хаджиев, М. Я. Шпирт. – М.: Наука. – 2012. – 222 с.
48. Hart, A. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CAPRI / A. Hart, M. Greaves, J. Wood // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 282. – P. 213–223.
49. Canós, A. C. Alternative to visbreaking or delayed coking of heavy crude oil through a short contact time, solid transported bed cracking process / A. C. Canós, L. Sauvinaud, Y. Mathieu, L. A. Rubiano, C. G. Sanchez, T. C. Quiroz // Catal. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 540–550.

50. Шпирт, М. Я. Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых / М. Я. Шпирт, Д. Н. Нуkenов, С. А. Пунанова, М. Я. Висалиев // Хим. тверд. топл. – 2013. – № 2. – С. 3–14.
51. Breault, R. W. Gasification processes old and new: a basic review of the major technologies / R. W. Breault // *Energies*. – 2010. – Vol. 3. – № 2. – P. 216–240.
52. Lee, J. M. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process / J. M. Lee, S. Shin, S. Ahn, J. H. Chun, K. B. Lee, S. Mun, S. G. Jeon, J. G. Na, N. S. Nho // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – Vol. 119. – P. 204–210.
53. Al-Sabawi, M. Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen / M. Al-Sabawi, D. Seth, T. De Bruijn // *Fuel Process. Technol.* – 2011. – Vol. 92. – № 10. – P. 1929–1938.
54. Ahn, S. Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading / S. Ahn, S. Shin, S. I. Im, K. B. Lee, N. S. Nho // *Korean J. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 33. – № 1. – P. 265–270.
55. Cao, F. Process analysis of the extract unit of vacuum residue through mixed C4 solvent for deasphalting / F. Cao, D. Jiang, W. Li, P. A. Du, G. Yang, W. Ying // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2010. – Vol. 49. – № 1. – P. 91–96.
56. Khare, S. An overview of conversion of residues from coal liquefaction processes / S. Khare, M. Dell'Amico // *Can. J. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 91. – № 10. – P. 1660–1670.
57. Гумеров, Ф. М. Технология утилизации нефтяных шламов с использованием жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции с пропан-бутановым экстрагентом / Ф. М. Гумеров, М. И. Фарахов, В. Ф. Хайрутдинов // *Теор. осн. хим. технол.* – 2017. – Т. 51, № 6. – С. 629–636.
58. Филенко, Д. Г. Применение сверхкритических флюидов в нефтепереработке и нефтехимии / Д. Г. Филенко, К. А. Щеколдин, З. М. Раджабов, М. Н. Дадашев, В. А. Винокуров // *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России*. – 2012. – № 1. – С. 34
59. Corma, A. Catalytic Cracking: A Review / A. Corma, A. Martinez // *Catal. Today*. – 2005. – Vol. 107. – № 1. – P. 3–18.
60. Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р. А. Мейерс; под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия». – 2011. – 944 с.
61. Нуkenов, Д. Н. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения / Д. Н. Нуkenов, С. А. Пунанова, З. Г. Агафонова. – М.: ГЕОС. – 2001. – 77 с.
62. Sahu, R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y. P. Jeon, C. W. Lee // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 27. – P. 12–24.

63. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт, С. А. Али, М. А. Валенсуэла, Х. С. Валенте; под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2013. – 384 с.
64. Таушев В. В. Висбрекинг гудрона в среде водорода / В. В. Таушев, Э. Г. Теляшев, Е. В. Таушева // Нефтеперераб. и нефтехим. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. – 2013. – №. 1. – С. 16–21.
65. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Издательство «Техника». – 2001. – 384 с.
66. Carlson, C. S. Thermal hydrogenation. Transfer of hydrogen from tetralin to cracked residua / C. S. Carlson, A. W. Langer, J. Stewart, R. M. Hill // Ind. Eng. Chem. – 1958. – Vol. 50. – № 7. – P. 1067–1070.
67. Langer, A. W. Hydrogen donor diluent visbreaking of residua / A. W. Langer, J. Stewart, C. E. Thompson, H. T. White, R. M. Hill // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1962. – Vol. 1. – № 4. – P. 309–312.
68. Hyndman, A. W. Recovery and upgrading of bitumen and heavy oil in Canada / A. W. Hyndman, R. W. Luhning // J. Can. Pet. Technol. – 1991. – Vol. 30. – № 2.
69. Chrones, J. Bitumen and heavy oil upgrading in Canada / J. Chrones, R. R. Germain // Fuel Sci. Technol. Int. – 1989. – Vol. 7. – № 5–6. – P. 783–821.
70. Fisher, I. P. New noncatalytic heavy-oil process developed in Canada / I. P. Fisher, F. Souhrada, H. J. Woods // Oil Gas J. – 1982. – Vol. 80. – № 47.
71. Iplik, E. Hydrocracking: A perspective towards digitalization / E. Iplik, I. Aslanidou, K. Kyprianidis // Sustainability. – 2020. – Vol. 12. – № 17. – P. 7058.
72. Ali, M. F. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils / M. F. Ali, S. Abbas // Fuel Process. Technol. – 2006. – Vol. 87. – № 7. – P. 573–584.
73. Angeles, M. J. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst / M. J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramírez // Catal. Today. – 2014. – Vol. 220. – P. 274–294.
74. Millan, M. Effect of catalyst deactivation and reaction time on hydrocracking heavy hydrocarbon liquids / M. Millan, C. Adell, C. Hinojosa, A. A. Herod, D. Dugwell, R. Kandiyoti // Energy Fuels. – 2007. – Vol. 21. – № 3. – P. 1370–1378.
75. Maity, S. K. Effect of asphaltene contained in feed on deactivation of Maya crude hydrotreating catalyst / S. K. Maity, V. H. Perez, J. Ancheyta, M. S. Rana, G. Centeno // Pet. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 25. – № 1–2. – P. 241–249.
76. Kressmann, S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading / S. Kressmann, F. Morel, V. Harlé, S. Kasztelan // Catal. Today. – 1998. – Vol. 43. – № 3–4. – P. 203–215.

77. Threlkel, R. Increase flexibility to upgrade residuum using recent advances in RDS/VRDS-RFCC process and catalyst technology / R. Threlkel, C. Dillon, U. G. Singh, M. Ziebarth // J. Jpn. Pet. Inst. – 2010. – Vol. 53. – № 2. – P. 65–74.
78. Гэри, Д.Х. Технологии и экономика нефтепереработки / Д.Х. Гэри, Г.Е. Хэндверк, М.Д. Кайзерб. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия». – 2013. – 440 с.
79. Kapustin, V. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes / V. Kapustin, E. Chernysheva, R. Khakimov // Processes. – 2021. – Vol. 9. – № 3. – P. 500.
80. Пинаева, Л. Г. Развитие катализаторов гидропроцессов нефтепереработки / Л.Г. Пинаева, О.В. Климов, М.О. Казаков, А.С. Носков // Катализ в пром-сти. – 2020. – Т. 20. – №. 5. – С. 391-406.
81. Окунев, А.Г. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья / А. Г. Окунев, Е. В. Пархомчук, А. И. Лысиков, П. Д. Парунин, В. С. Семейкина, В.Н. Пармон // Усп. хим. – 2015. – Т. 84. – № 9. – С. 981–999.
82. Solari, R. B. Asphaltene hydroconversion / R. B. Solari // Dev. Pet. Sci. – 2000. – Vol. 40. – P. 149–171.
83. Liu, Y. Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies / Y. Liu, L. Gao, L. Wen, B. Zong // Recent Pat. Chem. Eng. – 2009. – Vol. 2. – № 1. – P. 22–36.
84. Zhang, S. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology / S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que // Energy Fuels. – 2007. – Vol. 21. – № 6. – P. 3057–3062.
85. Liu, D. Reactivity and composition of dispersed Ni catalyst for slurry-phase residue hydrocracking / D. Liu, M. Li, W. Deng, G. Que // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – № 3. – P. 1958–1962.
86. Morel, F. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues / F. Morel, S. Kressmann, V. Harlé, S. Kasztelan // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1997. – Vol. 106. – P. 1–16.
87. Паркаш, С. Справочник по переработке нефти. Перевод с англ. / С. Паркаш; под ред. М. И. Фалькович, И. А. Беляева, В. Н. Лындина. – М.: Премиум Инжиниринг. – 2012. – 759 с.
88. Marafi, A. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges / A. Marafi, H. Albazzaz, M. S. Rana // Catal. Today. – 2019. – Vol. 329. – P. 125–134.
89. Ramachandran, R. An overview of industrial uses of hydrogen / R. Ramachandran, R. K. Menon // Int. J. Hydrog. Energy. – 1998. – Vol. 23. – № 7. – P. 593–598.
90. Магомедов, Р. Н. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (обзор) / Р. Н. Магомедов, А. В. Припахайло, Т. А. Марютина, А. И. Шамсуллин, Т. С. Айнуллов // Журн. прикл. хим. – 2019. – Т. 92. – № S13. – С. 1641–1656.

91. Martinez, J. A review of process aspects and modeling of ebullated bed reactors for hydrocracking of heavy oils / J. Martinez, J. L. Sanchez, J. Ancheyta, R. S. Ruiz // *Catal. Rev.* – 2010. – Vol. 52. – № 1. – P. 60–105.
92. Stratiev, D. Colloidal stability and hot filtration test of residual fuel oils based on visbreaking and ebullated bed residue H–Oil hydrocracking / D. Stratiev, I. Shishkova, N. Ivanova, A. Veli, R. Nikolova, M. Mitkova, E. Nikolaychuk // *Int. J. Oil Gas Coal Technol.* – 2019. – Vol. 20. – № 2. – P. 169–188.
93. 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, C. Park, S. Park, J. Jung, C. W. Lee // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – Vol. 43. – P. 1–12.
94. Niemann, K. The VEBA-COMBI-CRACKING-technology: an update / K. Niemann, F. Wenzel // *Fuel processing technology.* – 1993. – Vol. 35. – № 1–2. – P. 1–20.
95. Panariti, N. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions / N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna, P. Carniti // *Appl. Catal. A* – 2000. – Vol. 204. – № 2. – P. 215–222.
96. Sasse, F. Chemical recycling of polymer materials / F. Sasse, G. Emig // *Chem. Eng. Technol.* – 1998. – Vol. 21. – № 10. – P. 777–789.
97. Bellussi, G. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, P. Pollesel // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 308. – P. 189–200.
98. Bellussi, G. The Turning Point of the Refining Industry in Europe / G. Bellussi, G. Rispoli, R. Millini, P. Pollesel // *Chem. Ing. Tech.* – 2014. – Vol. 86. – № 12. – P. 2150–2159.
99. Butler, R. M. Some recent developments in SAGD / R. M. Butler // *J. Can. Pet. Technol.* – 2001. – Vol. 40. – № 1.
100. Moore, R. G. In situ combustion in Canadian heavy oil reservoirs / R. G. Moore, C. J. Laureshen, J. D. Belgrave, M. G. Ursenbach, S. R. Mehta // *Fuel.* – 1995. – Vol. 74. – № 8. – P. 1169–1175.
101. Chianelli, R. R. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials / R. R. Chianelli, M. H. Siadati, M. P. De la Rosa, G. Berhault, J. P. Wilcoxon, R. Bearden Jr, B. L. Abrams // *Catal. Rev.* – 2006. – Vol. 48. – № 1. – P. 1–41.
102. Lee S. Handbook of alternative fuel technologies (Second Edition) / S. Lee, J. G. Speight, S. K. Loyalka. – CRC Press, Taylor & Francis Group. – 2015. – XVIII, 650 p.
103. Ancheyta, J. Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils by Catalytic Hydrotreating: The History of HIDRO-IMP Technology / J. Ancheyta. – Boca Raton: CRC Press. – 2023. – 174 p.
104. Furimsky, E. Lowered emissions schemes for upgrading ultra heavy petroleum feeds / E. Furimsky // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48. – № 6. – P. 2752–2769.

105. Arvanitis, R. Cooperation between France and Venezuela in the field of catalysis / R. Arvanitis, H. Vessuri // *Int. Soc. Sci. J.* – 2001. – Vol. 53. – № 168.
106. Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining / J. Ancheyta. – John Wiley & Sons. – 2011. – 528 p.
107. Rana, M. S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J. A. I. Diaz // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – № 9. – P. 1216–1231.
108. Gillis, D. Upgrading residues to maximize distillate yields with UOP Uniflex™ process / D. Gillis, M. VanWees, P. Zimmerman, E. Houde // *J. Jpn. Pet. Inst.* – 2010. – Vol. 53. – № 1. – P. 33–41.
109. Хаджиев, С. Н. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии / С. Н. Хаджиев, В. М. Капустин, А. Л. Максимов, Е. А. Чернышева, Х. М. Кадиев, И. М. Герзелиев, Н. В. Колесниченко // *Нефтеперераб. нефтехим. Науч.-техн. достижения и перед. опыт.* – 2014. – № 9. – С. 3–10.
110. Bearden, R. Hydroconversion process using a sulfided molybdenum catalyst concentrate / R. Bearden, Jr., C. L. Aldridge. Патент US5039392A USA. – Заявлено – 04.06.1990. – Опубликовано – 13.08.1991.
111. Bearden, R. Hydrocracking with aqueous phosphomolybdic acid / R. Bearden, Jr., C. L. Aldridge. Патент US4637871A USA. – Заявлено – 10.10.1985. – Опубликовано – 20.01.1987.
112. Gatsis, J. Catalyst for the hydroconversion of asphaltene-containing hydrocarbonaceous charge stocks / J. Gatsis. Патент US5288681A USA. – Заявлено – 16.10.1992. – Опубликовано – 22.02.1994.
113. Que, G. Heavy oil hydrocracking process with multimetallic liquid catalyst in slurry bed / G. Que, C. Men, C. Meng, A. Ma, J. Zhou, W. Deng, Z. Wang, B. Mu, C. Liu, D. Liu, S. Liang, B. Shi. Патент US6660157B2 USA. – Заявлено – 02.11.2001. – Опубликовано – 09.12.2003.
114. Mohamed, A. R. Hydrogenation of residual oil using an ore derived water soluble ammonium molybdate catalyst / A. R. Mohamed, V. K. Mathur // *Fuel*. – 1991. – Vol. 70. – № 8. – P. 983–987.
115. Tian, K. P. Catalytic upgrading of petroleum residual oil by hydrotreating catalysts: a comparison between dispersed and supported catalysts / K. P. Tian, A. R. Mohamed, S. Bhatia // *Fuel*. – 1998. – Vol. 77. – № 11. – P. 1221–1227.
116. 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 пром-сти.* – 2017. – № 2. – С. 111–119.

117. Trakarnpruk, W. Hydrodesulfurization activity of MoS₂ and bimetallic catalysts prepared by in situ decomposition of thiosalt / W. Trakarnpruk, B. Seentrakoon // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 46. – № 7. – P. 1874–1882.
118. 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, Z. Liu // *Energy Fuels.* – 2012. – Vol. 26. – № 11. – P. 6518–6527.
119. Максимов, А. Л. Катализатор гидропереработки нефтяных фракций (варианты) / А. Л. Максимов, И. А. Сизова, С. И. Сердюков, А. Б. Куликов, С. Н. Хаджиев. Патент RU2640210C1 RU. – Заявлено – 06.10.2016. – Опубликовано – 27.12.2017.
120. Ortiz-Moreno, H. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor / H. Ortiz-Moreno, J. Ramírez, R. Cuevas, G. Marroquín, J. Ancheyta // *Fuel.* – 2012. – Vol. 100. – P. 186–192.
121. Liu, D. Sulfurization of the Precursor of Water-Soluble Dispersed Fe Catalyst During the Hydrocracking Process in Suspension Bed / D. Liu, Z. Wang, X. Kong, H. Zhang, G. Que // *ACTA PETROLEI SINICA PETROLEUM PROCESSING SECTION.* – 2006. – Vol. 22. – № 6. – P. 50.
122. Escalona, N. Synergism between unsupported Re and Co or Ni sulfide catalysts in the HDS and HDN of gas oil / N. Escalona, J. Ojeda, P. Baeza, R. García, J. M. Palacios, J. L. G. Fierro, F. J. Gil-Llambías // *Appl. Catal. A.* – 2005. – Vol. 287. – № 1. – P. 47–53.
123. Galarraga, C. E. Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysts at near in-reservoir conditions / C. E. Galarraga, P. Pereira-Almao // *Energy Fuels.* – 2010. – Vol. 24. – № 4. – P. 2383–2389.
124. Bocarando, J. Comparative study of in situ/ex situ activated trimetallic NiMoW sulfide catalysts prepared from ammonium thiomolybdates / J. Bocarando, G. Alonso-Nunez, W. Bensch, R. Huirache-Acuna, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes // *Catal. Lett.* – 2009. – Vol. 130. – № 3. – P. 301–307.
125. Genuit, D. Solution syntheses of unsupported Co (Ni)–Mo–S hydrotreating catalysts / D. Genuit, P. Afanasiev, M. Vrinat // *J. Catal.* – 2005. – Vol. 235. – № 2. – P. 302–317.
126. Ho, T. C. Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes / T. C. Ho // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 206–220.
127. Alabdullah, M. A. A viewpoint on the refinery of the future: catalyst and process challenges / M. A. Alabdullah, A. R. Gomez, J. Vittenet, A. Bendjeriou-Sedjerari, W. Xu, I. A. Abba, J. Gascon // *ACS Catal.* – 2020. – Vol. 10. – № 15. – P. 8131–8140.
128. Herbstman, S. Hydrotreating heavy residual oils / S. Herbstman. Патент US4125455A USA. – Заявлено – 13.07.1977. – Опубликовано – 14.11.1978.

129. Gatsis, J. Hydrocarbon hydrorefining process utilizing a non-stoichiometric vanadium sulfide catalyst / J. G. Gatsis. Патент US4194967A USA. – Заявлено – 09.03.1979. – Опубликовано – 25.03.1980.
130. Мустафин И. А. Получение 2-этилгексаноата никеля - прекурсора катализаторов крекинга тяжелого углеводородного сырья / И. А. Мустафин, А. Ф. Ахметов, А. Р. Гимадиева, А. Р. Ханов, Р. Н. Галиахметов, О. М. Судакова // Хим. и технол. топлив и масел. – 2022. – № 6(634). – С. 27-29.
131. Rankel, L. A. Hydrocracking vacuum resid with Ni W bifunctional slurry catalysts / L. A. Rankel // Fuel Process. Technol. – 1994. – Vol. 37. – № 2. – P. 185–202.
132. Wang, S. Facile preparation of efficient oil-soluble MoS₂ hydrogenation nanocatalysts / S. Wang, C. An, J. He, Z. Wang // J. Nat. Gas Chem. – 2011. – Vol. 20. – № 4. – P. 408–412.
133. Du, H. Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst / H. Du, M. Li, D. Liu, Y. Ren, Y. Duan // Appl. Petrochem. Res. – 2015. – Vol. 5. – № 2. – P. 89–98.
134. Deng, W. Hydrogenation behavior of bicyclic aromatic hydrocarbons in the presence of a dispersed catalyst / W. Deng, J. Lu, C. Li // Energy Fuels. – 2015. – Vol. 29. – № 9. – P. 5600–5608.
135. Jansen, T. Simulation of petroleum residue hydroconversion in a continuous pilot unit using batch reactor experiments and a cold mock-up / T. Jansen, D. Guerry, E. Leclerc, M. Ropars, M. Lacroix, C. Geantet, M. Tayakout-Fayolle // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53. – № 41. – P. 15852–15861.
136. Lee, D. K. Hydrotreatment of an atmospheric residual oil over the dispersed cobalt and molybdenum catalysts in a carbon expanded-bed reactor / D. K. Lee, W. L. Yoon, S. I. Woo // Fuel. – 1996. – Vol. 75. – № 10. – P. 1186–1192.
137. Yoon, W. L. First-stage direct liquefaction of a subbituminous coal with oil-soluble metal naphthenates as dispersed catalyst precursors / W. L. Yoon, H. T. Lee, H. Chung, D. K. Lee, B. H. Lee, Y. H. Wi, C. Y. Kim // Fuel. – 1997. – Vol. 76. – № 5. – P. 397–405.
138. Kim, S. H. Structure and activity of dispersed Co, Ni, or Mo sulfides for slurry phase hydrocracking of vacuum residue / S. H. Kim, K. D. Kim, D. Lee, Y. K. Lee // J. Catal. – 2018. – Vol. 364. – P. 131–140.
139. Хаджиев, С. Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) / С. Н. Хаджиев // Нано-гетерог. катализ. – 2016. – Т. 1. – № 1. – С. 3–18.
140. Кадиев, Х. М. Гидроконверсия остатков вакуумной дистилляции нефти в присутствии Fe-содержащих катализаторов, синтезируемых in situ из водорастворимых прекурсоров /

- Х. М. Кадиев, Л. А. Зекель, А. М. Гюльмалиев, А. У. Дандаев, М. Х. Кадиева // Наногетерог. катализ. – 2018. – Т. 3. – № 2. – С. 67–74.
141. Ondrey, G. Improved heavy-crude conversion process boosts diesel yields / G. Ondrey // Chem. Eng. – 2012. – Vol. 119. – № 3. – P. 12–13.
142. Dugulan, A. I. On the structure and hydrotreating performance of carbon-supported CoMo- and NiMo-sulfides / A. I. Dugulan, J. A. R. Van Veen, E. J. M. Hensen // Appl. Catal. B Environ. – 2013. – Vol. 142. – P. 178–186.
143. Qitian, A. Exploratory study for the upgrading of transport properties of heavy oil by slurry-phase hydrocracking / A. Qitian, C. Leyva, S. Ramirez, J. Ancheyta // Energy Fuels. – 2015. – Vol. 29. – № 1. – P. 9–15.
144. Prajapati, R. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels. An experimental review / R. Prajapati, K. Kohli, S. K. Maity // Fuel. – 2021. – Vol. 288. – P. 119686.
145. Dunn, J. A. Recycle of vanadium and nickel-based catalysts in a hydroconversion process / J. A. Dunn, J. B. MacLeod, R. D. Myers, R. Bearden // Energy Fuels. – 2003. – Vol. 17. – № 1. – P. 38–45.
146. Du, J. Multi-metal catalysts for slurry-phase hydrocracking of coal-tar vacuum residue. Impact of inherent inorganic minerals / J. Du, W. Deng, C. Li, Z. Zhang, T. Yang, X. Cao, Q. Sun // Fuel. – 2018. – Vol. 215. – P. 370–377.
147. Ming, L. I. Effects of Fe/carbon black, Ni/carbon black catalysts on hydrocracking reaction of residual oil / L. I. Ming // J. Fuel Chem. Technol. – 2007. – Vol. 35. – № 5. – P. 558–562.
148. McFarlane, R. Process for dispersing transition metal catalytic particles in heavy oil / R. A. McFarlane, T. Cyr, R. Wayne, T. Hawkins. Патент US5916432A USA. – Заявлено – 24.09.1997. – Опубликовано – 29.06.1999.
149. Duan, Y. Amorphous molybdenum sulfide nanocatalysts simultaneously realizing efficient upgrading of residue and synergistic synthesis of 2D MoS₂ nanosheets/carbon hierarchical structures / Y. Duan, Y. Liu, Z. Chen, D. Liu, E. Yu, X. Zhang, H. Du // Green Chem. – 2020. – Vol. 22. – № 1. – P. 44–53.
150. Kim, C. H. Hydrocracking of vacuum residue using nano-dispersed tungsten carbide catalyst / C. H. Kim, Y. G. Hur, S. H. Lee, K. Y. Lee // Fuel. – 2018. – Vol. 233. – P. 200–206.
151. Hur, Y. G. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst / Y. G. Hur, M. S. Kim, D. W. Lee, S. Kim, H. J. Eom, G. Jeong, K. Y. Lee // Fuel. – 2014. – Vol. 137. – P. 237–244.
152. Husein, M. M. Scavenging H₂S (g) from oil phases by means of ultradispersed sorbents / M. M. Husein, L. Patruyo, P. Pereira-Almao, N. N. Nassar // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 342. – № 2. – P. 253–260.

153. Kang, K. H. A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil / K. H. Kang, G. T. Kim, S. Park, P. W. Seo, H. Seo, C. W. Lee // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – Vol. 76. – P. 1–16.
154. Соколова, Ю. В. Окислительный обжиг промышленных отработанных катализаторов Со-Мо/ Al_2O_3 гидроочистки с известью / Ю. В. Соколова, А. Н. Чепиков // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2020. – Vol. 63. – № 11. – P. 57–64.
155. Pathak, A. Development of a novel chelation-based recycling strategy for the efficient decontamination of hazardous petroleum refinery spent catalysts / A. Pathak, H. Al-Sheeha, A. A. Ali, M. S. Rana // *J. Environ. Manage.* – 2022. – Vol. 322. – P. 116055.
156. Imam, D. M. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide / D. M. Imam, Y. A. El-Nadi // *Hydrometallurgy.* – 2018. – Vol. 180. – P. 172–179.
157. Singh, V. Low-cycle fatigue behaviour of a low-alloy high-strength steel / V. Singh, P. V. S. S. Raju, T. K. G. Namboodhiri, P. R. Rao // *Int. J. Fatigue.* – 1990. – Vol. 12. – № 4. – P. 289–292.
158. Kim, S. H. Beneficial roles of H-donors as diluent and H-shuttle for asphaltenes in catalytic upgrading of vacuum residue / S. H. Kim, K. D. Kim, H. Lee, Y. K. Lee // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 314. – P. 1–10.
159. 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, C. E. Scott, F. Gonzalez-Gimenez, B. P. Embaid // *Fuel.* – 2003. – Vol. 82. – № 8. – P. 887–892.
160. Xu, Y. Upgrading heavy oil using syngas as the hydrogen source with dispersed catalysts / Y. Xu, M. Yuan, S. Zhao, C. Xu // *Pet. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 27. – № 7. – P. 712–732.
161. Sosnin, G. A. Molybdenum recovery from spent Mo-based dispersed catalyst accumulated in heavy oil steam cracking coke / G. A. Sosnin, N. A. Yazykov, P. M. Yeletsky, O. O. Zaikina, V. A. Yakovlev // *Fuel Process. Technol.* – 2020. – Vol. 208. – P. 106520.
162. Qu, X. Catalytic aquathermolysis of Mackay River bitumen with different types of Mo-based catalysts / X. Qu, G. Zhou, Y. Lu, S. Li, L. Zhang, J. Wang, H. Xu // *Fuel.* – 2022. – Vol. 326. – P. 125134.
163. Dautzenberg, F. M. Reactor developments in hydrotreating and conversion of residues / F. M. Dautzenberg, J. C. De Deken // *Catal. Surf. Sci.* – 2018. – P. 121–144.
164. Lee, D. Highly active and stable CoWS_2 catalysts in slurry phase hydrocracking of vacuum residue. XAFS studies / D. Lee, K. D. Kim, Y. K. Lee // *J. Catal.* – 2023. – Vol. 421. – P. 145–155.
165. Kim, J. Reactivity of sulfur and nitrogen compounds of FCC light cycle oil in hydrotreating over CoMoS and NiMoS catalysts / J. Kim, Y. K. Lee // *Catalysts.* – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 277.

166. Jian, C. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source / C. Jian, L. Yihong, L. Yunhua, Q. Guohe // *Pet. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 23. – № 11-12. – P. 1453–1462.
167. Peng, R. Strategies for adding tetralin in thermal processing of heavy oil / R. Peng, D. H. Yuan, L. S. Dai, Z. C. Shao, J. Y. Yang, Z. B. Huang, P. Q. Yuan // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2023. – Vol. 170. – P. 105885.
168. Bai, J. K. Rate constant of hydrogen transfer from H-donor solvents to coal radicals / J. K. Bai, X. B. Zhang, W. Li, X. B. Wang, Z. Y. Du, W. Y. Li // *Fuel.* – 2022. – Vol. 318. – P. 123621.
169. Fang, D. Preparation of hydrogen donor solvent for asphaltenes efficient liquid-phase conversion via heavy cycle oil selective hydrogenation / D. Fang, G. Wang, Q. Sheng, S. Ge, C. Gao, J. Gao // *Fuel.* – 2019. – Vol. 257. – P. 115886.
170. Chen, Q. Application of coker gas oil used as industrial hydrogen donors in visbreaking / Q. Chen, Y. Gao, Z. X. Wang, A. J. Guo // *Pet. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 32. – № 20. – P. 2506–2511.
171. Jadhav, R. M. Synergistic effect of nickel nanoparticles with tetralin on the rheology and upgradation of extra heavy oil / R. M. Jadhav, G. Kumar, N. Balasubramanian, J. S. Sangwai // *Fuel.* – 2022. – Vol. 308. – P. 122035.
172. Alemán-Vázquez, L. O. Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors in the upgrading of heavy oils / L. O. Alemán-Vázquez, J. L. Cano-Domínguez, J. L. García-Gutiérrez // *Procedia Eng.* – 2012. – Vol. 42. – P. 532–539.
173. Johannes, I. Catalytic thermal liquefaction of oil shale in tetralin / I. Johannes, L. Tiikma, H. Luik, H. Tamvelius, J. Krasulina // *Int. Sch. Res. Not.* – 2012. – Vol. 2012. – № 1. – P. 617363.
174. Lu, H. J. Roles of decalin as hydrogen donor in visbreaking of heavy oil / H. J. Lu, D. H. Yuan, C. Gao, B. C. Li, Z. B. Huang, J. Y. Yang, P. Q. Yuan // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2023. – Vol. 175. – P. 106169.
175. Strausz, O. P. Upgrading of Alberta's heavy oils by superacid-catalyzed hydrocracking / O. P. Strausz, T. W. Mojelsky, J. D. Payzant, G. A. Olah, G. S. Prakash // *Energy Fuels.* – 1999. – Vol. 13. – № 3. – P. 558–569.
176. Gould, K. A. Natural hydrogen donors in petroleum resids / K. A. Gould, I. A. Wiehe // *Energy Fuels.* – 2007. – Vol. 21. – № 3. – P. 1199–1204.
177. Sheng, Q. Determination of the hydrogen-donating ability of industrial distillate narrow fractions / Q. Sheng, G. Wang, M. Duan, A. Ren, L. Yao, M. Hu, J. Gao // *Energy Fuels.* – 2016. – Vol. 30. – № 12. – P. 10314–10321.
178. Guo, A. J. Study on application of hydrogen donor in visbreaking of ultra-heavy oil / A. J. Guo, P. Xue, J. T. Chen, Z. X. Wang // *Pet. Refin. Eng.* – 2013. – Vol. 43. – P. 28–32.

- 179.Kohli, K. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic / K. Kohli, R. Prajapati, B. K. Sharma, S. K. Maity // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2019. – Vol. 140. – P. 179–187.
- 180.Al-asadi, M. Hydrogen rich products from waste HDPE/LDPE/PP/PET over Me/Ni-ZSM-5 catalysts combined with dolomite / M. Al-asadi, N. Miskolczi // *J. Energy Inst.* – 2021. – Vol. 96. – P. 251–259.
- 181.Wu, L. Biomass hydrogen donor assisted microwave pyrolysis of low-rank pulverized coal: optimization, product upgrade and synergistic mechanism / L. Wu, J. Liu, P. Xu, J. Zhou, F. Yang // *Waste Manage.* – 2022. – Vol. 143. – P. 177–185.
- 182.Zhou, H. An integrated scheme of coal-assisted oil shale efficient pyrolysis and high-value conversion of pyrolysis oil / H. Zhou, H. Li, R. Duan, Q. Yang // *Energy*. – 2020. – Vol. 196. – P. 119686.
- 183.Thakur V. K. *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry* / V. K. Thakur, M. K. Thakur. – Taylor & Francis Group, LLC. – 2016. – 952 p.
- 184.Ncube, L. K. An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries / L. K. Ncube, A. U. Ude, E. N. Ogunmuyiwa, R. Zulkifli, I. N. Beas // *Recycling*. – 2021. – Vol. 6. – № 1. – P. 12.
- 185.Jalaluddin, M. Use of plastic waste in civil constructions and innovative decorative material (eco-friendly) / M. Jalaluddin // *MOJ Civ. Eng.* – 2017. – Vol. 3. – № 5. – P. 359–368.
- 186.Matuszewska, A. Current trends in waste plastics' liquefaction into fuel fraction: A review / A. Matuszewska, M. Owczuk, K. Biernat // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – № 8. – P. 2719.
- 187.Palos, R. Assessing the potential of the recycled plastic slow pyrolysis for the production of streams attractive for refineries / R. Palos, A. Gutiérrez, F. J. Vela, J. A. Maña, I. Hita, A. Asueta, M. Olazar, J. Bilbao // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2019. – Vol. 142. – P. 104668.
- 188.Prajapati, R. Potential chemicals from plastic wastes / R. Prajapati, K. Kohli, S. K. Maity, B. K. Sharma // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – № 11. – P. 3175.
- 189.Ng, S. H. Conversion of polyethylene blended with VGO to transportation fuels by catalytic cracking / S. H. Ng // *Energy Fuels*. – 1995. – Vol. 9. – № 2. – P. 216–224.
- 190.Ucar, S. Conversion of polymers to fuels in a refinery stream / S. Ucar, S. Karagöz, T. Karayildirim, J. Yanik // *Polym. Degrad. Stab.* – 2002. – Vol. 75. – № 1. – P. 161–171.
- 191.Mominou, N. Studies on coprocessing vacuum residue oil with plastics using thermogravimetric analysis / N. Mominou, S. B. Xian, X. Jiaoliang // *Pet. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 27. – № 6. – P. 588–596.
- 192.Gebre, S. H. Recent trends in the pyrolysis of non-degradable waste plastics / S. H. Gebre, M. G. Sendeku, M. Bahri // *ChemistryOpen*. – 2021. – Vol. 10. – № 12. – P. 1202–1226.

193. Ma, H. Review of typical municipal solid waste disposal status and energy technology / H. Ma, Y. Cao, X. Lu, Z. Ding, W. Zhou // *Energy Procedia*. – 2016. – Vol. 88. – P. 589–594.
194. Ovalles, C. Characterization of heavy crude oils, their fractions, and hydrovisbroken products by the asphaltene solubility fraction method / C. Ovalles, E. Rogel, M. Moir, L. Thomas, A. Pradhan // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – № 1. – P. 549–556.
195. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов по направлению 130500 «Нефтегазовое дело» / В. Д. Рябов. – М.: Форум. – 2012. – 336 с.
196. Репкин Н. М. Методы обработки результатов химического эксперимента: учеб. пособие / Н. М. Репкин, С. В. Леванова, Ю. А. Дружинина. – Самара: Самар. Гос. техн. ун-т. – 2012. – 107 с.
197. Павлушков И. В. Математика: учебник / И. В. Павлушков, Л. В. Розовский, И. А. Наркевич. – М.: ГЭОТАР-Медиа. – 2013. – 320 с.
198. Eshraghian, A. Thermal cracking of Athabasca VR and bitumen and their maltene fraction in a closed reactor system / A. Eshraghian, M. M. Husein // *Fuel*. – 2017. – Vol. 190. – P. 396–408.
199. Бурсиан, Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан. – Ленинград : Химия. Ленинградское отделение. – 1985. – 192 с.
200. Капустин, В. М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В. М. Капустин, О. Ф. Глаголева // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – P. 3–12.
201. Кулезнёв, В. Н. Химия и физика полимеров. – 2-ое изд. / В. Н. Кулезнёв, В. А. Шершнёв. – Москва: КолосС. – 1988. – 367 с.