

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»



На правах рукописи

ХАНОВ АЙДАР РУСТАМОВИЧ

**ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ**

2.6.12 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Уфа - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Анализ сырьевой базы тяжелых нефтяных остатков для получения светлых (дистиллятных) нефтепродуктов	10
1.2 Обзор существующих технологий переработки нефтяных остатков для получения светлых (дистиллятных) нефтепродуктов	19
1.3 Применение в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья наноразмерных катализаторов	29
1.4 Применение наноразмерных катализаторов в термических процессах	44
1.5 Технологии регенерации катализаторов	45
1.6 Процессы получения углеродных материалов	48
Выводы по главе 1	51
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
2.1 Характеристика объектов исследования	53
2.1.1 Исходное сырье	53
2.1.2 Катализаторы	55
2.2 Методики проведения процессов	57
2.2.1 Методика проведения процесса термической деструкции на лабораторной установке	57
2.2.2 Методика проведения процесса гидрокрекинга на экспериментальной установке гидрокрекинга	59
Выводы по главе 2	63
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ	64
3.1 Изучение влияния наноразмерного катализатора на термодеструктивные процессы	64

3.2 Изучение влияния наноразмерного катализатора на гидрокаталитические процессы.....	67
3.2.1 Влияние количества катализатора.....	67
3.2.2 Влияние температуры.....	74
3.2.3 Влияние давления водорода.....	78
3.2.4 Влияние объемной скорости подачи сырья.....	82
3.2.5 Влияние способа синтеза каталитической системы	85
3.3 Исследование продуктов процессов	88
Вывод по главе 3	90
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕКУРСОРА	
НАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА	
ПРОЦЕСС ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ	
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	
4.1 Процесс термокаталитического разложения легких углеводородов в присутствии каталитической системы, синтезированного из металлоорганической соли никеля.....	92
4.2 Исследование продуктов процесса термокаталитического разложения легких углеводородов	98
Вывод по главе 4	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одной из основных проблем для отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время является необходимость повышения глубины переработки, которая отстает от показателей более развитых стран. Возникает необходимость в переработке мазута, потому что котельные постепенно переходят на газовое топливо. Другой проблемой является снижение запасов легких нефтей. По некоторым оценкам, при современном уровне потребления, нефти хватит на 40 лет, а природного газа на 60-100 лет [1]. Возрастает доля высоковязких и высокосернистых нефтей в добыче.

Существующие катализаторы являются неустойчивыми к отравляющему воздействию металлоорганических и гетероатомных соединений, содержащихся в тяжелых нефтях и нефтяных остатках. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков на существующих отечественных нефтеперерабатывающих заводах по традиционным схемам не рентабельна, во-первых, из-за низкой доли современных процессов вторичной переработки, а во-вторых, высокое содержание гетероатомных соединений, тяжелых металлов и смолисто-асфальтеновых соединений в таком сырье требуют создания новых технологий переработки [2, 3]. Для обеспечения высокого качества нефтепродуктов, соответствующего современным требованиям, необходимо построить и модернизировать десятки технологических установок [4].

Решением проблем могут стать процессы, в которых в качестве катализаторов используются наноразмерные металлические частицы, которые образуются из маслорастворимых прекурсоров непосредственно в углеводородной среде.

В настоящее время данный вид катализа глубоко не изучен: нет однозначного мнения о природе каталитически активных центров, механизме

и химизме реакций разложения высокомолекулярных компонентов углеводородного сырья, закономерностях формирования каталитических частиц в среде и их стабилизации. Существующие прекурсоры наноразмерных катализаторов сложны в синтезе, либо очень токсичны, либо их смешение с сырьем осложнено. Отсутствуют эффективные процессы извлечения наночастиц из продуктов переработки углеводородного сырья, что в конечном счете сдерживает от внедрения процессов с использованием наноразмерных катализаторов в промышленность. Следовательно, для возможности внедрения процессов переработки тяжелого нефтяного сырья с использованием нанокатализаторов в промышленность требуются дальнейшие исследования в данной области.

Степень разработанности темы

Исследованием ультрадисперсных катализаторов занимаются исследователи и нефтяные компании во многих странах. Существует ряд установок с использованием суспендированных катализаторов, однако, их размерность больше 500 нм. Наибольших успехов добились в ИНХС РАН им. Топчиева, разработав и запустив в эксплуатацию опытно-промышленную установку гидроконверсии гудрона с использованием водорастворимого прекурсора. Несмотря на исследования не найден наиболее простой в синтезе и смешении с сырьем прекурсор нанокатализатора. Наиболее эффективными прекурсорами считаются маслорастворимые прекурсоры, однако, они имеют недостатки в виде токсичности и высокой вязкости.

Целью работы является разработка способов и технологических решений переработки различного углеводородного сырья с использованием нанокаталитических систем на основе никеля и цинка.

Основные задачи исследования:

1. Исследование процесса термической деструкции нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем (исследование материального баланса процесса, качества получаемых продуктов);

2. Исследование процесса гидрокаталитической переработки нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем (исследование материального баланса процесса, качества получаемых продуктов);

3. Подбор оптимальных технологических параметров для гидрокаталитического процесса;

4. Исследование возможности использования прекурсоров наноразмерных катализаторов в процессах получения водородсодержащего газа и углеродных материалов термокаталитической деструкцией легких углеводородов.

Научная новизна работы

1. Установлена возможность применения в гидрокаталитических процессах наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения доступных прекурсоров – 2-этилгексаноатов металлов. Добавление 2-этилгексаноатов металлов к сырью позволяет повысить выход фракции н.к.-250°С на 6,1% мас., 250-450°С на 8,7% мас., снизить выход газа на 2% мас. и выход остатка на 12,8% мас., повысить степень обессеривания на 25,2%.

2. Установлено, что 2-этилгексаноат никеля эффективен как в процессах термокаталитической деструкции тяжелого сырья, так и в гидрокаталитических процессах. Добавление 2-этилгексаноатов металлов к сырью в процессах термокаталитической деструкции приводит к повышению выхода дистиллята на 16,8% мас. и снижению выхода остатка на 15,4% мас. Содержание серы снижается на 10%.

3. Обнаружена возможность использования металлоорганической соли на основе никеля в процессах получения из легких углеводородов водородсодержащего газа с содержанием водорода до 52% об. и углеродных материалов с выходом до 11,6% мас.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены закономерности и зависимости, позволяющие решить основные задачи исследований. Показана роль нативных металлов в сырье на ход процессов.

Используемые наноразмерные каталитические системы, полученные из металлоорганических солей, могут найти применение в качестве катализаторов в трех различных процессах: в терموкаталитической и гидрокаталитической переработке тяжелого углеводородного сырья, и в получении водорода и углеродных материалов термокаталитическим разложением легких углеводородов. Предложенные каталитические системы доступны и обладают низкой токсичностью.

Методология и методы исследования

Решение поставленных задач осуществлялось при помощи планирования экспериментов и последующих экспериментальных исследований. Процессы проводились на разработанных экспериментальных и лабораторных установках. Анализ физико-химических свойств сырья и продуктов проводились с использованием стандартных методов. Изучение состава газов проводились на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования процессов термической деструкции нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем, полученных из 2-этилгексаноатов никеля и цинка;
2. Результаты исследования процессов гидрокаталитической переработки нефтяных остатков в присутствии наноразмерных каталитических систем, полученных из 2-этилгексаноатов никеля и цинка;
3. Результаты исследования процессов получения водородсодержащего газа и углеродных материалов в присутствии металлоорганической соли на основе никеля из легких углеводородов.

Степень достоверности и апробация результатов

Все анализы проводились на сертифицированном оборудовании по известным стандартам или методикам. Эксперименты проводились на исправном оборудовании и по известным методикам. Для подтверждения достоверности все анализы и эксперименты повторялись несколько раз. Все результаты коррелируют с теоретическими итогами.

Материалы по проведенной работе докладывались и обсуждались на международной научно-практической конференции «Инженерное образование в контексте будущих промышленных революций - СИНЕРГИЯ-2020» (Уфа, 2020), всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы развития малотоннажной химии» (Уфа, 2021), международной научно-технической конференции ««Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020), всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2020), всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях» (Уфа, 2020), международной научно-практической и методической конференции «Инновации и наукоемкие технологии в образовании и экономике: материалы» (Уфа, 2019), всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы развития малотоннажной химии» (Уфа, 2021), 71-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2020) и 74-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2023).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, 3 статьи - в базе Scopus и 9 статей и тезисов в материалах научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов и списка литературы из 175 наименований. Работа изложена на 126 страницах, содержит 28 таблиц и 30 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Анализ сырьевой базы тяжелых нефтяных остатков для получения светлых (дистиллятных) нефтепродуктов

Истощение запасов легкой нефти, а также ужесточением экологических требований к нефтепродуктам требуют углубления переработки и поиск новой сырьевой базы [5].

Существует вопрос утилизации тяжелых остатков первичных и вторичных процессов [5]. В своем составе тяжелые нефтяные остатки содержат высокую долю смолисто-асфальтеновых веществ и 90 % всех гетероатомных соединений нефти, содержащих кислород, серу, азот и металлы [6].

Нефти различных месторождений отличаются друг от друга по физическим и химическим характеристикам в зависимости от географического расположения нефтяных месторождений, глубины и геологического возраста [7, 8]. Это приводит к проблемам с эксплуатацией существующего оборудования, к изменениям материальных балансов и качества продукции. Вариативность сырьевой базы создает проблемы при разработке новых и эксплуатации существующих процессов их переработки, так как требует универсальности к сырью.

С утяжелением фракционного состава нефтяных остатков, возрастает содержание смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и металлов, таких как ванадий, никель и железо [9]. Металлы, имеют свойство адсорбироваться на катализаторе, забивая поры носителя и блокируют активные центры, приводя к отравлению катализатора [10]. Кроме того, присутствие металлов в сырье способно вызвать разрушение катализатора [11]. Соединения азота также снижают активность катализатора, а образующиеся оксиды азота загрязняют газы регенерации [12]. Также понижают активность катализатора мехпримеси, которые забивают его поры

[13]. Повышенное содержания серосодержащих соединений в сырье ведет к получению сернистых нефтепродуктов [11]. В Таблице 1.1 приведены описания механизмов дезактиваций катализаторов.

Таблица 1.1 – Механизмы дезактиваций катализаторов [13]

Механизм	Тип	Краткое описание
Отравление	Химический	Сильная хемосорбция частиц на каталитических участках, которые блокируют участки каталитической реакции
Загрязнение	Механический	Физическое осаждение частиц из жидкой фазы на каталитическую поверхность и в поры катализатора
Термическое разложение и спекание	Термический, химико-термический	Снижение каталитической поверхности, площади поверхности носителя и химическое превращение каталитической фазы в некаталитическую в результате термического воздействия
Образование газа/пара	Химический	Химическая реакция газа с каталитической фазой с образованием летучего соединения
Реакции по типу пар-твердое тело и твердое тело-твердое тело	Химический	Реакция пара, носителя или промотора с каталитической фазой с образованием неактивной фазы
Истирание/Измельчение	Механический	Потеря каталитического материала из-за истирания; потеря внутренней поверхности вследствие механического разрушения частицы катализатора

К тяжелым нефтяным остаткам принято относить остатки первичной переработки нефти (мазуты и гудроны), тяжелые газойли, получаемые при термических и каталитических процессах (термический крекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг, пиролиз, коксование), экстракты процессов селективной очистки масел и асфальты деасфальтизации.

Долгое время такие остатки применялись как сырье для получения котельного топлива, однако данное направление постепенно теряют актуальность из-за перехода энергетических установок на газовое топливо. Битумное производство, как другое популярное направление применения тяжелых нефтяных остатков характеризуется сезонным режимом работы [5].

Применение тяжелых нефтяных остатков в качестве компонентов котельного топлива или в производстве битума снижает глубину переработки нефти, которая в нашей стране составляет около 83,4%, уступая развитым странам (85-95%) [14]. Низкая глубина переработки характеризует низкий выход ценных продуктов и низкую рентабельность процессов [15]. Глубина переработки нефти повышается использованием процессов вторичной переработки (коксование, висбрекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг и др.) [5].

Уязвимость катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга накладывают ограничения на содержание металлов и смолисто-асфальтовых веществ в сырье. Образующиеся при переработке сырья с высоким содержанием ванадия ванадаты натрия приводят к золовому заносу и высокотемпературной коррозии оборудования [16].

Снижение запасов легких нефтей переключает внимание на крупные месторождения нетрадиционных нефтей в качестве потенциальных альтернатив. Министерство энергетики США делит нетрадиционную нефть на четыре типа: тяжелая нефть, сверхтяжелая нефть, битум и нефтяные сланцы [17].

Согласно прогнозам, мировой спрос на нефть ближайшие десятилетия будет только возрастать, хотя ее доля в общем объеме потребления энергии немного уменьшится (Таблица 1.2 и Рисунок 1.1) также будет возрастать доля нетрадиционных нефтей (Таблица 1.3).

Таблица 1.2 – Потребление первичной энергии, тонна нефтяного эквивалента [18]

Вид потребляемой энергии	2011	2025	2050
Первичная энергия	12239	16194	19679
Нефть	4059	5135	5288
Природный газ	2906	5119	6927
Уголь	3724	3526	2748
Атомная энергия	599	1061	1937
Гидроэнергия	792	314	299
Возобновляемая энергия	159	1039	2480

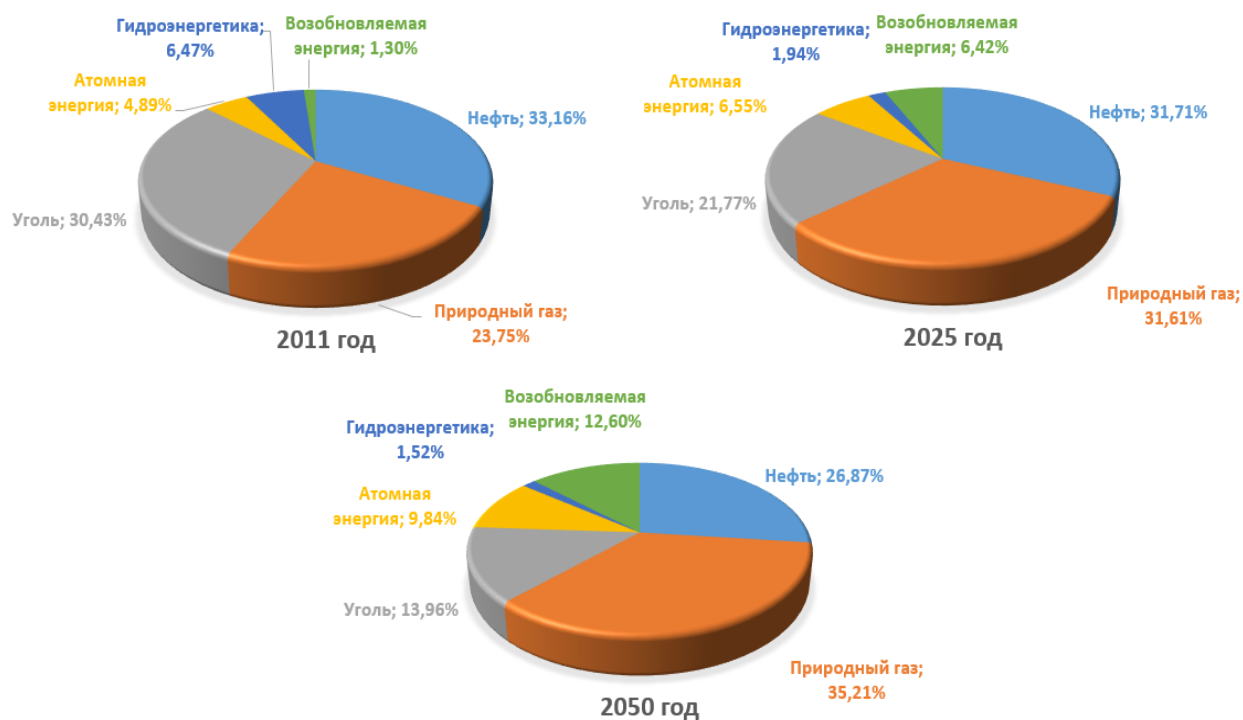


Рисунок 1.1 – Мировой энергетический баланс

Таблица 1.3 – Мировой спрос и предложение на нефть на период с 2012 по 2035 годы, млрд баррелей [19, 20]

	Год							
	2012	2014	2015	2016	2020	2025	2030	2035
Мировой спрос	88,70	90,70	91,80	92,90	96,90	100,90	104,20	107,39
Мировое предложение	84,40	84,63	85,37	85,17	87,91	89,62	90,05	90,06
В том числе нетрадиционная нефть	2,55	2,68	2,82	3,15	4,28	5,88	6,12	5,97

Тяжелые нефти и природные битумы иногда называют нетрадиционными источниками углеводородного сырья. Существует классификация американского института нефти (API) для тяжелых нефтей:

- тяжелые нефти имеют плотность от 934 до 972 кг/м³;
- сверхтяжелые нефти имеют плотность от 972 до 1000 кг/м³;
- природные битумы имеют плотность более 1000 кг/м³ [21].

Отличительными особенностями тяжелых нефтей и битумов по сравнению с легкими нефтями являются более высокая плотность, вязкость, повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ, серы и металлов. Также могут присутствовать большое количество кислородсодержащих соединений (сульфокислоты, эфиры, нафтеновые кислоты) [22, 23].

Также существует классификация тяжелых нефтей по содержанию в них дистиллируемых фракций (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Основные показатели нетрадиционных нефтей [21]

Наименование показателя	Тяжелая (битуминозная) нефть	Сверхтяжелая нефть	Природный битум	Полу-синтетическая нефть	Синтетическая нефть	Нефть марки Brent
1	2	3	4	5	6	7
Плотность, °API	менее 26,6	менее 14	менее 10	более 27	более 31	более 38
Плотность, кг/м ³	более 895	более 972	более 1000	менее 890	менее 870	менее 830

Продолжение Таблицы 1.4

Наименование показателя	Тяжелая (битуминозная) нефть	Сверхтяжелая нефть	Природный битум	Полу-синтетическая нефть	Синтетическая нефть	Нефть марки Brent
1	2	3	4	5	6	7
Содержание фракций, % об.						
НК-180 °С	3-15	менее 2	менее 1	0-30	18-25	38
180-360 °С	20-35	менее 20	15-20	10-20	35-50	30
360-500 °С	25-35	20-30	15-20	15-25	20-45	20
Остаток 500+ °С	30-40	40-50	50-60	30-45	0	12
Содержание серы, % мас.	менее 1,2	от 2,5 до 3,5	от 4 до 5	менее 3	менее 0,9	менее 0,3

Запасы нетрадиционных нефтей значительно превосходят запасы легких и средних нефтей. В одном источнике [24] утверждается, что запасы тяжелых нефтей и битумов примерно равны 70% от общего запаса углеводородов, которые составляют от 9 до 13 трлн баррелей, т.е. тяжелые нефти и битумы составляют от 6,3 до 9,1 трлн баррелей. Другой источник [25] заявляют, что тяжелым нефтям и битумам принадлежит две трети от общего запаса углеводородов, составляющих от 9 до 11 трлн баррелей, т.е. тяжелым нефтям и битумам принадлежит от 6 до 7,33 трлн баррелей. В третьем источнике [26] указывается цифра в 5,6 трлн баррелей для тяжелых нефтей и битумов. Согласно еще одному источнику [27] общие запасы тяжелой нефти составляют 3396 млрд баррелей, а общие запасы битума – 5505 млрд баррелей. Лидерами по запасам высоковязких нефтей и природных битумов являются Канада, Венесуэла и Россия (Рисунок 1.2) [3].

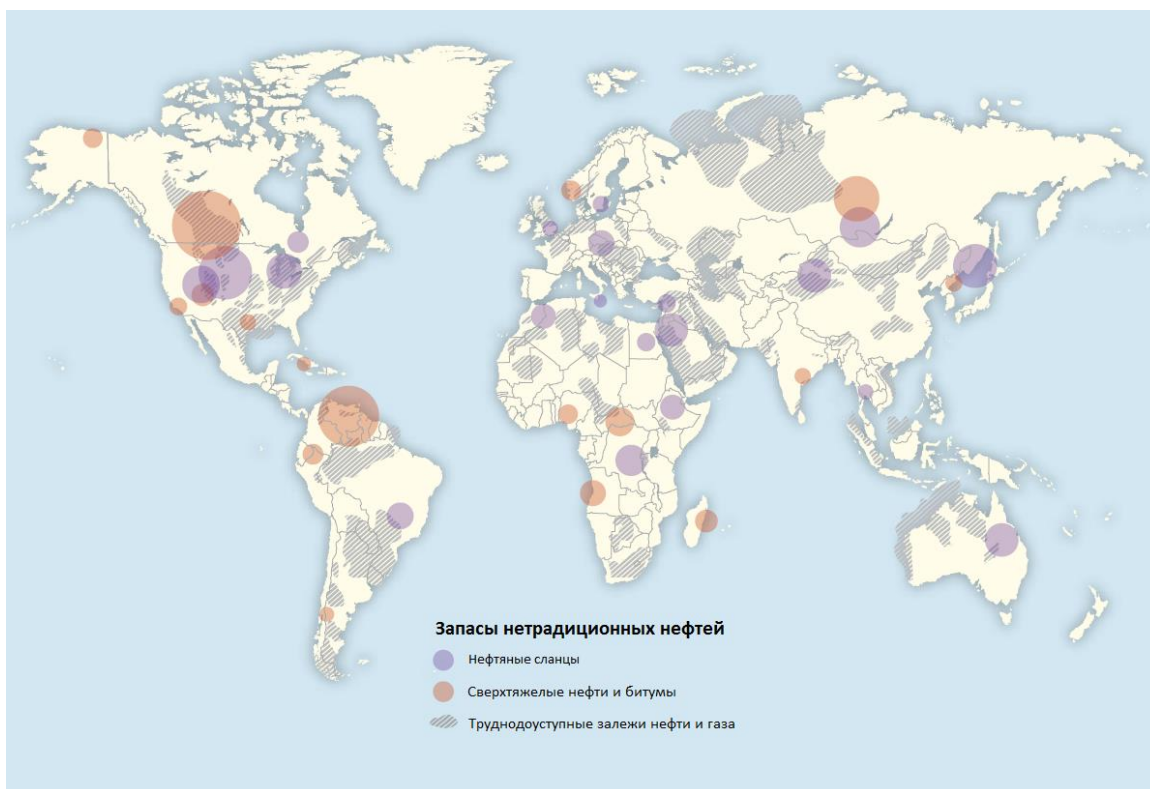


Рисунок 1.2 – География нетрадиционных нефтей [17]

Несмотря на большие запасы такого сырья, объемы их добычи значительно уступают объемам добычи легких и средних нефтей. Связано это в первую очередь со сложностью их добычи. Сложность их залегания, а также сложный их состав и свойства требует создание новых более дорогостоящих методов добычи [28]. Высокая плотность, вязкость, коксуюемость, повышенное содержание серы и металлов также делают нетрадиционную нефть непригодной для транспортировки по существующим трубопроводам [29].

Вовлечение тяжелого углеводородного сырья в нефтепереработку требует усовершенствования существующих схем и создания новых технологий переработки в целях максимального получения светлых продуктов высокого качества [30]. Создание и внедрение новых технологий переработки будет способствовать снижению стоимости получаемых

продуктов и экономии сырья, что позволит получить дополнительную прибыль и экономить сырье [31].

Наиболее успешно перерабатывает битуминозные пески с получением нефтепродуктов высокого качества Канада [32]. К 2030 году доля битуминозных песков в добыче Канады будет составлять более 75% [33].

Битуминозные (нефтеносные) пески представляют собой сочетание кварцевого песка, глины, воды, микроэлементов и небольшой доли битума (10-18%), содержание серы в которых может превышать 7% [34]. Около 85% всех мировых запасов битуминозных песков находятся в Канаде, запасы которой оцениваются в 2 трлн баррелей, из которых 170 млрд извлекаемы [35].

По некоторым оценкам [36] мировые запасы нефтяных сланцев эквивалентны 6,05 трлн баррелей сланцевой нефти, а согласно другим источникам [37] 3,2 трлн баррелей, что значительно превышает разведанные запасы традиционной нефти, которые по данным British Petroleum [38] составляют 1,729 трлн баррелей. Около 80% мировых сланцев принадлежит США [39]. На Рисунке 1.3 приведена карта мира с указанием стран обладающих большей частью мировых запасов нефтяных сланцев.

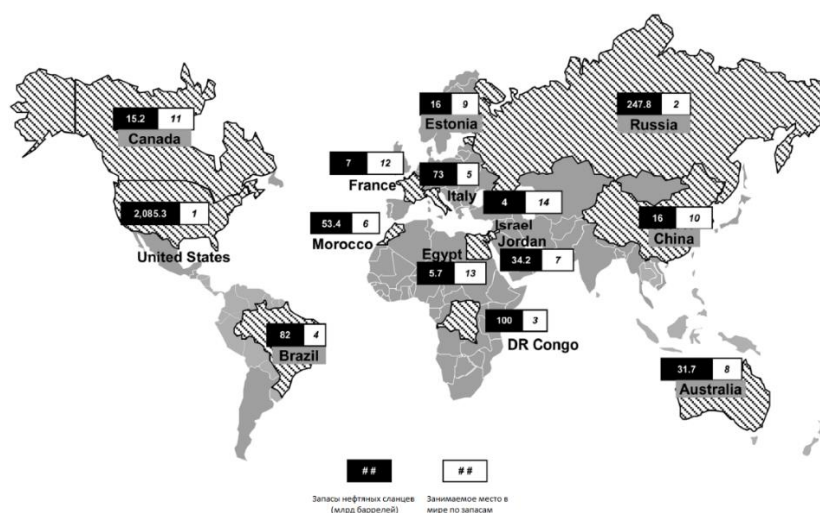


Рисунок 1.3 – Карта мировых запасов нефтяных сланцев [40]

Нефтяным сланцем называется осадочная порода, которая содержит твердые битумные материалы. Под термином сланцевая нефть понимаются жидкие углеводороды, которые получаются в результате термического воздействия на твердые сланцевые породы (нефтяные сланцы) [39].

Нефтяные сланцы представляют собой тонкозернистые осадочные породы, которые содержат минеральные компоненты и кероген. Кероген – это вещество, которое еще не успело стать нефтью в процессе превращения, представляет собой органический полимер нерегулярного строения. При термолизе керогена без доступа кислорода образуются газообразные продукты, кокс и сланцевая смола. Доля керогена в сланцах обычно составляет 10-30% мас., а в сланцах богатых керогеном – 50-70% мас. Выход сланцевой смолы из нефтяных сланцев обычно не превышает 20% мас. однако в сланцах богатых керогеном выход сланцевой смолы может достигать 30...50% мас. Кероген может содержать в больших количествах серу, азот и кислород [41-43].

Существенный вред экологии наносят нефтешламы. Нефтешламы – это нефтяные отходы, которые образуются в результате добычи, транспортировки, переработки и хранения нефти. Запасы нефтешламов в России составляют примерно 100 млн тонн, а ежегодно образуется 400-450 тыс тонн. Из года в год количество нефтешламов только увеличиваются, а существующие технологии их переработки недостаточно эффективны [44].

По своему составу нефтешламы представляют собой сложные смеси нефтепродуктов (от 10 до 25% мас.), воды (от 5 до 30% мас.) и механических примесей (от 50 до 70% мас.), таких как песок, глина и т.д. [44].

В некоторых странах в относительно больших масштабах распространены экологически чистые возобновляемые источники энергии и биотоплива. Однако, для удовлетворения спроса на энергию в мировых масштабах применение данных источников энергии сопряжено с трудностями: солнечная, ветровая и гидроэнергии могут вырабатываться не

на всех территориях, а биотоплива требуют больших посевных площадей и имеют сезонный урожай.

В связи с вышесказанным актуальной задачей для производителей и потребителей нефтепродуктов является повышение эффективности переработки тяжелого углеводородного сырья в светлые продукты. Такая тенденция стимулирует нефтеперерабатывающую промышленность на строительство новых и реконструкцию существующих нефтеперерабатывающих установок, что позволяет производить ценные легкие фракции из тяжелого нефтяного сырья.

1.2 Обзор существующих технологий переработки нефтяных остатков для получения светлых (дистиллятных) нефтепродуктов

Технологии переработки тяжелого нефтяного сырья можно разделить на процессы расщепления С-С связей, процессы экстракции и процессы с присоединением водорода. В процессах расщепления С-С связей происходит перераспределение водорода между различными компонентами. В результате образуются фракции с повышенным атомным соотношением Н/С и фракциям с более низким атомным соотношением Н/С. В экстракционных процессах происходит разделение компонентов сырья по молекулярному составу, за счет взаимодействия с избирательными растворителями. В процессах с присоединением водорода к молекулам тяжелого сырья присоединяются молекулы водорода от внешнего источника, что приводит к общему увеличению соотношения Н/С [45].

Исходя из этого соображения, процессы переработки тяжелого нефтяного сырья можно подразделить следующим образом:

- процессы расщепления С-С связей: термический крекинг, каталитический крекинг, висбрекинг и коксование.
- процессы экстракции: деасфальтизация растворителем.

- процессы с присоединением водорода: гидроочистка и гидрокрекинг [46].

Также данные процессы подразделяются на каталитические и некаталитические.

Деасфальтизация растворителем представляет собой процесс разделения, в котором компоненты сырья избирательно разделяются по молекулярному типу. В качестве растворителей применяются низкомолекулярные парафины, которые отделяют асфальтены от сырья путем растворения алифатических соединений. Получаемые деасфальтизаты имеют низкое содержание нежелательных компонентов и высокое содержание парафиновых углеводородов, который может использоваться в качестве сырья в процессах крекинга или в процессах масляного производства. Процесс деасфальтизации является относительно недорогим процессом, а также позволяет получать продукты различного качества. К недостаткам процесса относят, низкое качество получаемого асфальта, а также высокие энергетические затраты при регенерации растворителя [2, 47].

К наиболее простым технологиям переработки нефтяных остатков относятся термические процессы.

Термический крекинг – это некаталитический процесс, при котором молекулы углеводородов разлагаются на продукты с более низкой молекулярной массой. Термический крекинг является самой старой и доступной технологией переработки нефтяных остатков. Жидкие продукты этого процесса являются высокоолефиновыми, ароматизированными и имеют высокое содержание серы, что требует их дальнейшего облагораживания [48]. В настоящее время данный процесс используется для термоподготовки сырья для процессов коксования.

Процесс замедленного коксования, который за все время своего существования не претерпел значительных изменений, является наиболее простым и широко распространенным способом переработки любого типа остатков [49]. Процесс замедленного коксования является наиболее дешевым

способом переработки тяжелых углеводородов с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Кокс, как основной продукт процесса находит широкое применение в производстве анодов и графитированных электродов, при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов и других областях [50]. Другие продукты процесса – газ, бензин и газойли – требуют дальнейшего облагораживания.

Другим распространенным термическим процессом переработки таких нефтяных остатков, как мазут, гудрон и полугудрон является висбрекинг. Процесс висбрекинга является более мягкой формой термического крекинга, который при своей простоте позволяет дополнительно получать дистилляты из нефтяных остатков, снижая вязкость остатка, который в дальнейшем может применяться как котельное топливо. При этом отпадает необходимость в разбавлении котельного топлива дистиллятами для понижения вязкости [51].

Степень превращения в процессах висбрекинга ограничена качеством получаемого остатка, выход которого составляет более 75% мас. на сырье. Однако при добавлении в технологический процесс вакуумной колонны выход остатка можно снизить до 50-60% мас. на сырье [52].

Таким образом, термические процессы по качеству получаемых продуктов уступают каталитическим, но их дешевизна делает эти процессы наиболее распространенными при переработке нефтяных остатков.

При выборе наиболее эффективной технологии большое значение придается углеводородному составу и физико-химическим свойствам сырья. Наибольшее влияние при выборе метода переработки тяжелого и остаточного углеводородного сырья оказывает содержание асфальтенов и металлов, в основном Ni и V. В реакторах с неподвижным слоем возможно подвергнуть переработке нефтяное сырье, содержащее до 100 ppm металлов и до 20% мас. асфальтенов [53, 54]. При этом узкопористые катализаторы с высокой активностью целесообразно использовать при концентрации металлов в сырье менее 25 ppm. При концентрации металлов от 25 до 50 ppm

следует использовать двухслойную каталитическую систему с катализатором, обладающим высокой стойкостью к отложению металлов и расположенным в переднем слое. Для переработки остатков с содержанием металлов от 50 до 100 ppm требуется использование трехслойной системы с катализатором гидродеметаллизации с высокой металлоемкостью, расположенным в переднем защитном слое. При содержании асфальтенов менее 8% мас. и Ni и V менее 10 ppm сырье можно перерабатывать непосредственно на установках каталитических процессов.

Каталитический крекинг представляет собой процесс превращения высококипящих высокомолекулярных компонентов сырья в топлива высокого качества, например, бензин, дизельное топливо, сжиженный нефтяной газ и низкомолекулярные олефины в присутствии гетерогенного катализатора. Каталитический крекинг имеет ряд преимуществ по сравнению с термическим крекингом. Так, бензин, полученный каталитическим крекингом, имеет более высокое октановое число и состоит в основном из изопарафинов и ароматических соединений, которые имеют высокие октановые числа и более высокую химическую стабильность, чем моноолефины и диолефины, присутствующие в больших количествах в бензине термического крекинга. Бензин получаемый в процессах каталитического крекинга составляет около 35-50% от общего объема бензина, производимого в мире [55].

Кроме того, в каталитическом крекинге получают значительные количества олефиновых газов, пригодных для производства полимерных бензинов, и меньшие количества метана, этана и этилена. Также при каталитическом крекинге образуется меньше остатков и больше полезных компонентов газойля, чем при термическом крекинге. Главным недостатком процесса каталитического крекинга является ограничения сырья по коксуемости и содержанию металлов, связанное с неустойчивостью катализаторов к каталитическим ядам [56].

Гидрокаталитические процессы обеспечивают наиболее высокий выход топливных продуктов высокого качества, чем любой другой традиционный процесс. Гидрокрекинг – это процесс, который разбивает сложные углеводородные молекулы на более простые, используя катализатор и повышенное парциальное давление водорода. Это устоявшийся и надежный метод преобразования тяжелых нефтяных остатков в продукты с более высокой ценностью [57]. Гидрокрекингу обычно способствуют бифункциональные катализаторы, способные перегруппировать и разрушить углеводородные цепи, а также добавить водород в ароматические углеводороды и олефины для получения нафтенов и алканов. Основными продуктами гидрокрекинга являются реактивное топливо, дизельное топливо, относительно высокооктановые бензиновые фракции и сжиженный газ, в основном состоящие из изопарафинов. Все эти продукты имеют низкое содержание серы и других загрязнений [58].

Сложность управления технологическим процессом, высокие капитальные затраты, а также необходимость производства водорода сдерживает процесс от широкого внедрения. Кроме того, катализаторы гидрокаталитических процессов также, как и катализаторы каталитического крекинга уязвимы к тяжелым видам сырья [59].

Углеводородные остатки могут быть преобразованы в ценные продукты, такие как водород, пар, электричество, аммиак, метанол оксоспирты и некоторые другие химические соединения [60]. Для этой цели технология газификации становится наиболее предпочтительной технологией из-за ее превосходных экологических характеристик по сравнению с конкурирующими способами утилизации остатков. Основными представителями газификационных технологий являются компании SGP (Shell Gasification Process), GE (Texaco Gasification Process) [61]. В данном процессе происходит полное разложение остатка при более 1000°C с получением синтез-газа, технического углерода и золы. В случае интеграции с нефтеперерабатывающим заводом газификация может повысить

экологичность производства и его экономические показатели [62]. Газификацией можно переработать самое тяжелое остаточное сырье с высоким содержанием геторосоединений и металлов. Из получаемого газа удаляются сернистые соединения, которые преобразуются в чистую серу на установке Клауса. Металлы (ванадий и никель) концентрируются в шлаке, из которого они впоследствии извлекаются. Таким образом, можно достичь почти полной конверсии нефтяных остатков [61, 63].

Процесс газификации также можно использовать для получения водорода для других процессов нефтепереработки. Однако, из-за неконтролируемой селективной конверсии угля, процессу газификации уделяется сравнительно меньше внимания, чем другим процессам [5].

Однако, добыча, транспортировка и переработка тяжелых нефтяных углеводородов являются нерентабельными. Для того, чтобы добыча и транспортировка тяжелых нефтей была рентабельной, необходимо создание таких технологий переработки с получением продуктов высокого качества, которые позволят окупить их дорогостоящую добычу [64]. Это стимулирует ученых разрабатывать более эффективные и устойчивые катализаторы, искать более дешевые и доступные источники водорода, подбирать оптимальные технологические параметры, модифицировать старые и разрабатывать новые реактора.

Наиболее широко применяемым является способ переработки высоковязких нефтей и природных битумов в синтетические и полусинтетические нефти. Под синтетической нефтью понимают облегченную нефть с низкой вязкостью, которая получается при переработке тяжелой нефти с отделением тяжелого остатка. Тяжелый остаток идет на дальнейшую переработку. Полученная синтетическая нефть по качеству соответствует легким и средним нефтям, которая может быть переработана по стандартным технологиям, применяемым на НПЗ. Под полусинтетической нефтью понимают облегченную нефть с низкой вязкостью, которая содержит тяжелый остаток. Полусинтетическая нефть получается в результате

переработки высоковязкой нефти без выделения тяжелых остатков в виде отдельной фазы [32].

В составе синтетической нефти содержится большое количество циклических соединений, по большей части, ароматические соединения, которые концентрируются преимущественно в вакуумных дистиллятах. Из-за высокого содержания ароматических углеводородов, фракции, выкипающие в температурном интервале 350-500°C имеют низкое содержание водорода и плотность. Синтетическая нефть, полученная по технологическим схемам, в которых присутствуют процессы гидрооблагораживания характеризуется низким содержанием серы и азота, большая часть которых сконцентрирована в вакуумных дистиллятах [3].

В настоящее время синтетическую и полусинтетическую нефть получают на битумных заводах синтетической нефти. Такие заводы представляют собой комбинацию традиционных процессов переработки нефтяных остатков. По данному процессу, сырье вначале подвергается перегонке, после чего гудрон направляется на вторичный процесс десфальтизации, коксования или висбрекинга [32]. Типовая схема такого завода для малосернистых нефтей приведена на Рисунке 1.4 [32]. Выход синтетической нефти на таких заводах составляет от 50 до 80%, а полусинтетической от 75 до 90%.

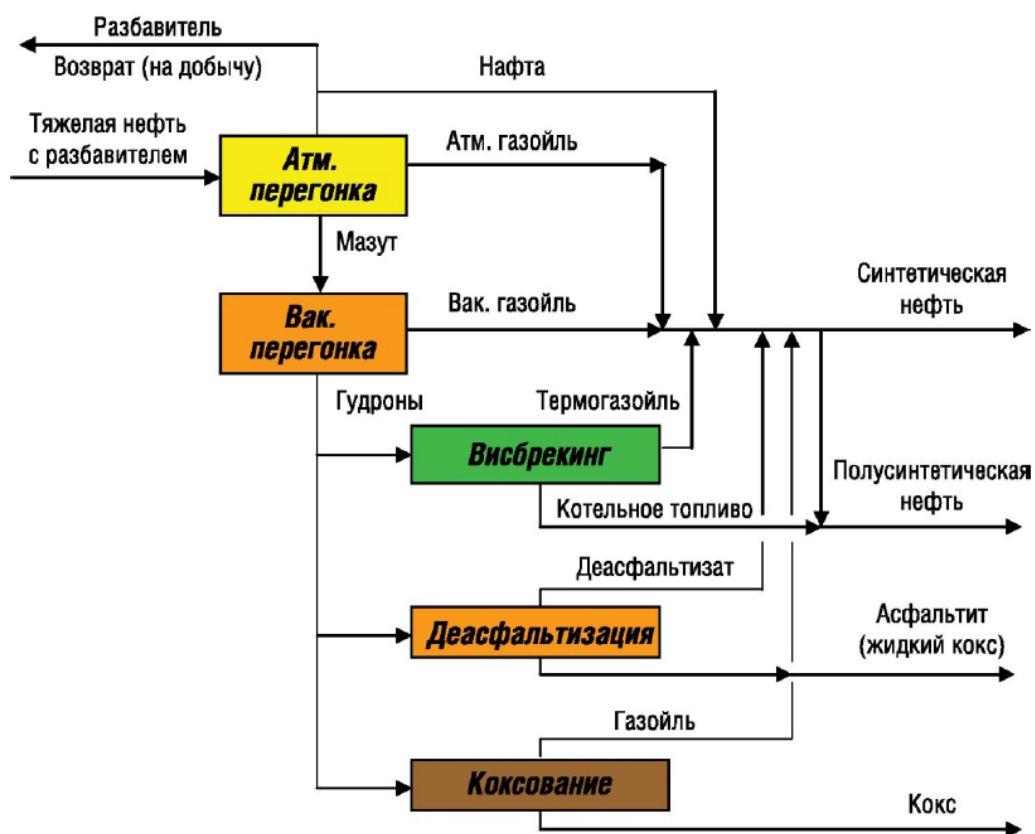


Рисунок 1.4 – Типовая схема битумного завода синтетической нефти

Большую роль в углубленной переработке тяжелых нефтей могут сыграть процессы висбрекинга. Крупнейшие нефтяные компании (Chioda, Shell, KBR, Foster Wuiller, UOP и т.д.) разрабатывают более совершенные процессы висбрекинга, где переработке подвергается не гудрон, а мазуты [65]. Обновленные процессы висбрекинга позволяют получать в максимальном количестве светлые фракции, с минимальным выходом тяжелых остатков. В некоторых процессах, основанных на концепции висбрекинга используются катализаторы.

Процесс акваконверсии относится к процессу гидровисбрекинга в которой используется активированный катализатором перенос водорода из воды, добавляемой в сырье. Такой процесс обеспечивает более высокий выход дистиллятов и меньшую вязкость остатка. Важным аспектом технологии акваконверсии является то, что не производится никаких твердых

побочных продуктов, таких как кокс, и не требует какого-либо источника водорода или оборудования под высоким давлением [66].

Процесс HSC представляет собой процесс крекинга, разработанный для умеренной конверсии; имеет более высокую конверсию, чем при висбрекинге, но более низкую, чем при коксовании. Процесс может быть использован для конверсии широкого спектра сырья с высоким содержанием серы и металлов, включая тяжелые нефти и природный битум [66].

В России компанией Термакат была разработан новый вариант висбрекинга получивший название «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ». В основе этого процесса лежит легкий термический крекинг, а на ряде стадий термолиза используются методы акустического катализа, который позволяет повысить эффективность разработанной технологии. Высокий выход бензиновых и дизельных фракций (от 55 до 80%) в этом процессе достигается управлением двумя параллельно протекающими процессами термодеструкции и термополиконденсации (термодеструкция происходит в пролонгированном режиме, а термополиконденсация – в отложенном режиме). Остаточным продуктом процесса являются дорожные битумы высокого качества выход которых составляет от 15 до 40% в зависимости от содержания асфальтенов в сырье [67].

Другой отечественной компанией ООО «КИНЕКС» разработан процесс низкотемпературного каталитического термокрекинга тяжелых нефтяных остатков в присутствии суспендированного катализатора КМК с концентрацией 0,05-0,1% на сырье [68]. Тяжелые металлы сырья такие как Ni, V, Fe частично хемосорбируются на поверхности катализатора и совместно извлекаются. В результате данный процесс позволяет повысить конверсию гудрона и получить остаток с более низкой вязкостью, более низким содержанием серы и металлов.

Интеграция современных процессов висбрекинга мазута в технологическую схему позволяет отказаться от вакуумной колонны. Затраты энергии в таком процессе сопоставимы с затратами энергии на

вакуумную перегонку. Кроме того, не происходит закоксовывание оборудования [32].

Вариант схемы переработки тяжелых нефтей с использованием процесса висбрекинга приведена на Рисунке 1.5.

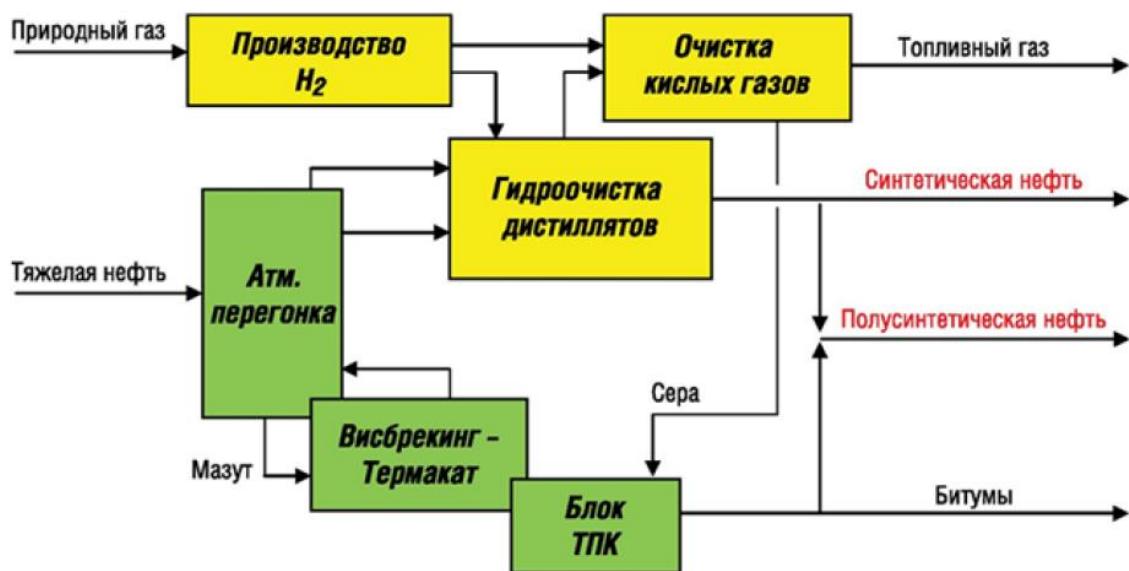


Рисунок 1.5 – Типовая схема завода с интегрированным процессом висбрекинга мазута и блоком термополиконденсации

На двух канадских предприятиях «Suncor» и «Sun crude» при получении синтетической нефти из природного битума используют процессы УЗК и флексикокинга [69]. Однако кокс, получаемый при коксовании высокосернистых углеводородов не находит квалифицированного применения, к тому же процессы коксования имеют недостатки в виде высокой энергоемкости, экологической небезопасности и нерентабельности в малотоннажном производстве.

В более новых вариантах переработки природных битумов [11] основу стали составлять гидрогенизационные процессы.

Гидрокаталитические процессы позволяют эффективно перерабатывать тяжелое углеводородное сырье с получением качественных дистиллятов.

Эффективность гидрокаталитических процессов обусловлена гидрированием соединений, которые образуются при разложении сырья, и удалением серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, что повышает выход и качество продуктов. Недостатками гидрокаталитических процессов является дороговизна катализаторов, которые быстро отравляются металлоорганическими соединениями сырья, большая металлоемкость и сложность оборудования, жесткие параметры ведения процесса и большой расход водорода. Несмотря на эти недостатки, гидрокаталитические процессы являются наиболее приоритетными в переработке тяжелых нефтей и поэтому исследуются и разрабатываются новые технологии гидроконверсии, которые являются эффективными в переработке тяжелых нефтей.

1.3 Применение в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья наноразмерных катализаторов

Перспективными и относительно новыми направлениями в развитии науки являются нанотехнологии. Достижения нанотехнологии активно внедряются во многих областях в таких как электроника, биология, медицина, фармацевтика, авиация, военная сфера, энергетика и др. [70-76]. Важной областью развития нанотехнологий является катализ [77, 78].

Согласно исследованиям, степень дисперсности влияет на скорость каталитических реакций [79, 80]. У наноразмерных катализаторов активность становится гораздо выше в отличие от катализаторов большего размера [81, 82], кроме того, нанокатализаторы имеют более высокую селективность и стабильность [83]. Под наноразмерными, следует понимать частицы, у которых три измерения имеют размер от 1 до 100 нм. Когда наноразмерным является только одно измерение, то мы имеем дело с нанопленкой, в случае двух наноразмерных измерений – нанотрубки [84].

Применение нанокатализаторов в процессах переработки тяжелых углеводородов привлекает большое внимание ученых. Высокую эффективность нанокатализаторы демонстрируют в процессах гидроконверсии.

При гидрокаталитической переработке тяжелого нефтяного сырья с применением традиционных гетерогенных катализаторов происходит отложение кокса и металлов на активных центрах катализатора и блокировка пор, что приводит к сокращению срока службы катализатора [85]. Кроме того, смолисто-асфальтеновые вещества требуют повышения давления водорода для сохранения требуемого уровня хемосорбции и активации водорода [86].

Процесс гидрокрекинга с суспендированным (диспергированным) катализатором нано размеров является подходящей альтернативой для переработки тяжелого сырья [87, 88].

Такие катализаторы обладают гораздо большей удельной поверхностью, чем традиционные катализаторы, следовательно, масса наноразмерного катализатора, необходимого для проведения реакции, значительно меньше по сравнению с массивным катализатором, что дает возможность экономии катализаторов. Благодаря малым размерам нанокатализаторов и отсутствию носителя, большая часть молекул асфальтенов становится доступной для частиц катализатора и эффективность катализа значительно возрастает, поэтому применение нанокатализаторов позволяет перерабатывать сырье с высоким содержанием металлов и смолисто-асфальтеновых веществ в продукты высокого качества [89]. Как следствие, любое тяжелое нефтяное сырье в независимости от содержания серы, металлов и смолисто-асфальтеновых веществ могут перерабатываться с использованием таких катализаторов [90].

Использование нанокатализаторов в гидрокаталитических процессах позволяет снизить давление процесса, а также снизить скорость реакций полимеризации и поликонденсации [91].

Большое внимание уделяется разработкам технологии по получению наноразмерных частиц заданных размеров, форм и свойств [92]. Наночастицы согласно существующей классификации можно получить по двум подходам: «сверху-вниз» или «снизу-вверх» (Рисунок 1.6) [80, 93]. Суть подхода «сверху-вниз» заключается в диспергировании макроскопического материала на более мелкие частицы посредством физических или химических обработок. К наиболее распространенным методам «сверху-вниз» относятся механическое измельчение, лазерная абляция, метод электрического взрыва, метод распыления и др. [93, 94]. Недостатком подхода «сверху-вниз» является образование частиц в широком размерном диапазоне, в котором большинство частиц находится в диапазоне от 100 до 1000 нм [95], большие затраты энергии и малое время жизни частиц.

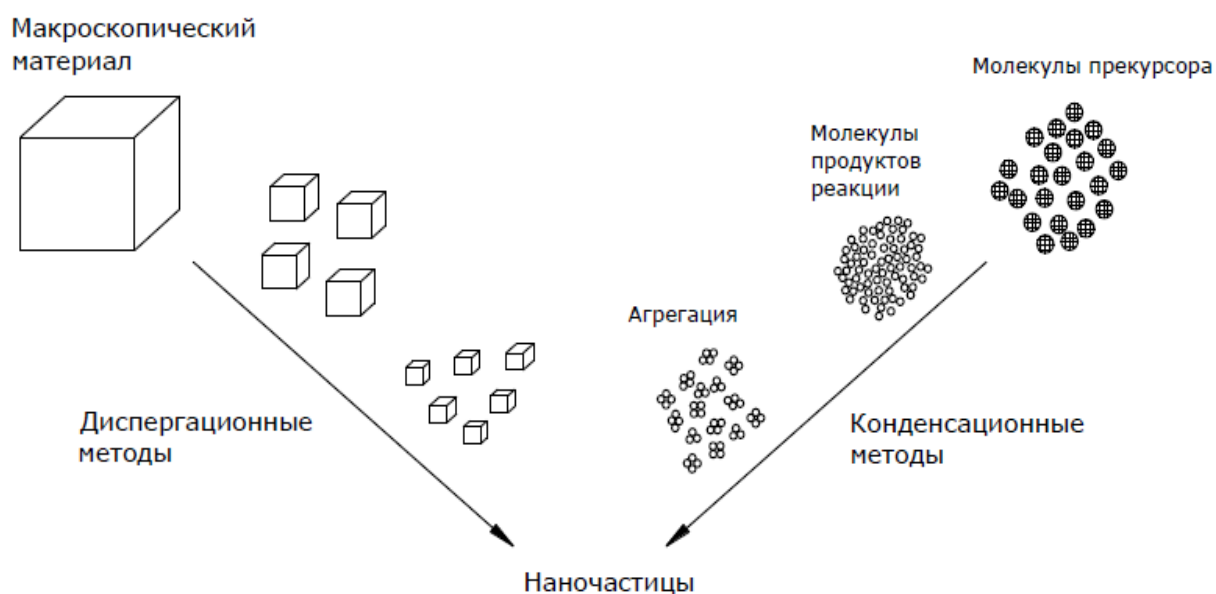


Рисунок 1.6 – Возможные направления синтеза наночастиц [96]

В подходе «снизу-вверх» наночастицы формируются из более мелких объектов, таких как атомы и молекулы [97]. Обычно данный подход основан на химических или физических механизмах. Примером методов,

относящихся к подходу «снизу-вверх» относятся: микроэмульсионный [98], химическое или электрохимическое осаждение, осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, гидротермальный синтез, сольвотермический синтез, спрей-пиролиз, лазерный пиролиз, аэрозольные процессы и др. [93, 99, 100]. Этот подход более распространен чем первый [101], несмотря на невыгодность как с экономической, так и с экологической точек зрения [102]. Однако, данный подход позволяет получать катализаторы заданного размера, формы и состава [103].

В процессах гидроконверсии распространены два способа синтеза нанокатализаторов: из порошков требуемого химического состава и из масло- или водорастворимых прекурсоров [62].

Маслорастворимые прекурсоры представляют собой смесь соли металла и растворителя (циклогексан, бензол, толуол, декалин и др.). Маслорастворимыми прекурсорами являются нафтенаты, октаноаты, карбонилы и ацетилацетонаты молибдена, нафтенаты, резинаты и ацетилацетонаты Fe, Co, Ni, V и т.д. [104]. Растворители позволяют равномерно распределять прекурсор в объеме сырья. Наночастицы образуются путем термического разложения маслорастворимых прекурсоров в углеводородном сырье в присутствии сульфидирующих агентов.

Синтез наночастиц из водорастворимых прекурсоров или метод микроэмульсий «вода в масле» является довольно простым и удобным способом получения наночастиц. Микроэмульсию представляют собой устойчивые наноразмерные дисперсии, которые получают путем смешивания неполярной фазы (углеводородного сырья), полярной фазы (воды) и стабилизатора, в качестве которого используют поверхностно-активное вещество (ПАВ) [105]. Процедура и условия приготовления подобраны таким образом, чтобы микроэмульсия находилась в среде. Наноразмерные частицы образуются внутри водной наноразмерной фазы. Размер водной фазы ограничивает размер наноразмерных частиц. Микроэмульсии обладают специфическими свойствами, такими как очень низкое межфазное

натяжение, малая микроструктура, термодинамическая стабильность и полупрозрачность [106]. Образование наночастиц происходит в нанокляпях дисперсной фазы (воды), стабилизированных поверхностно-активными веществами и диспергированных в углеводородной фазе (Рисунок 1.7). Размер образуемых наночастиц ограничивается размером нанокляп водной фазы, поэтому регулированием размером нанокляп воды, удается регулировать размер образуемых частиц [107, 108]. Образование наночастиц начинается с получения микроэмульсии состоящей из одной фазы. Образование в водной фазе каталитических наночастиц в одном случае проходит путем химической реакции введением сульфидирующих агентов, кислот, щелочей или восстановителей, в другом случае термическим разложением прекурсора или разложением прекурсора при высокочастотном воздействии [104].

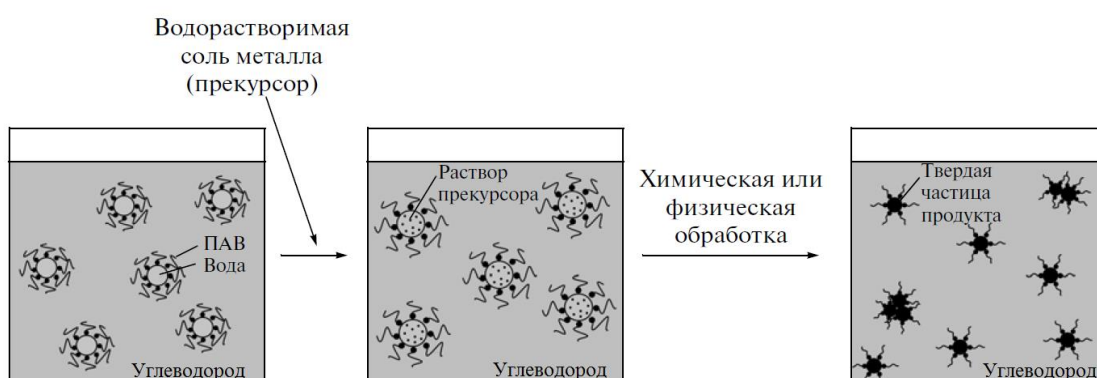


Рисунок 1.7 – Схема получения наночастиц в каплях обращенной микроэмульсии [104]

Маслорастворимый прекурсор катализатора является дороже по цене чем водорастворимый прекурсор. С другой стороны, водорастворимый прекурсор менее каталитически активен из-за быстрого испарения воды и агломерации капель прекурсора, что приводит к получению крупных частиц и затрудняется диспергирование в субмикронных частицах в сырье [109, 110]. Между тем, маслорастворимый прекурсор может равномерно

диспергироваться в сырье, способствовать быстрому поглощению водорода, и в результате подавлять образование кокса, увеличивая общую конверсию и улучшая качество дистиллята. Однако, маслорастворимые прекурсоры могут представлять собой крайне токсичные вещества или вещества в кристаллическом или гелеобразном состоянии, что вызывает трудности при растворении в углеводородном сырье. Активной формой катализатора в процессах гидрогенолиза выступают сульфиды и оксиды металлов (кобальта, молибдена, никеля или железа), которые формируют из прекурсоров путем их терморазложения и сульфидирования в реакционной зоне [111, 112]. Концентрация металлов на сырье составляет от 100 до 10000 ppm.

Синтез наноразмерных катализаторов из прекурсоров может осуществляться *in situ* и *ex situ*. При синтезе *in situ*, наноразмерные частицы образуются в реакционной зоне, а при синтезе *ex situ*, наноразмерные частицы образуются за пределами реакционной зоны. Способ синтеза зависит от активности катализатора [104].

Наночастицы металлов могут иметь различное строение (Рисунок 1.8):

- простые частицы, которые состоят из одного элемента;
- частицы «ядро-оболочка» и многослойные;
- частицы, которые состоят из двух наноразмерных частиц разных металлов, сплавленных вместе – «Янус»;
- агрегаты частиц и наносплавов с неупорядоченным или упорядоченным комбинированием атомов двух или нескольких металлов.

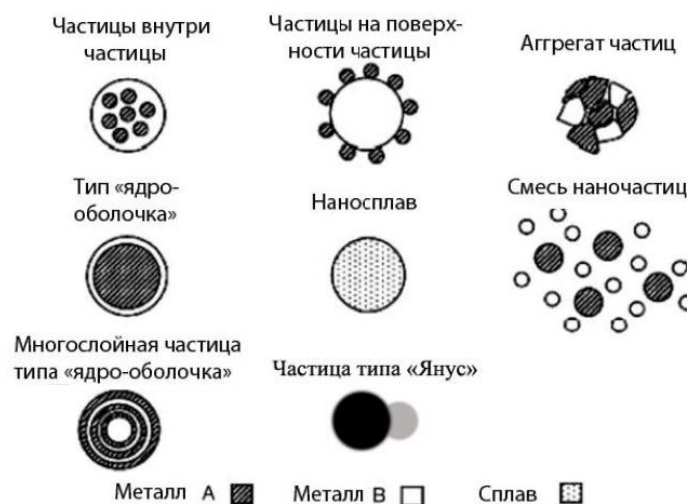


Рисунок 1.8 – Строение наночастиц металлов [113]

Получаемые наноразмерные частицы нестабильны и постепенно подвергаются агрегированию [114, 115], что приводит к снижению активной поверхности. Для снижения агрегирования наноразмерных частиц применяют стабилизацию. Нанокатализаторы можно стабилизировать с помощью одного из трех следующих методов: электростатической, стерической и электростерической стабилизацией [101]. Электростатическая стабилизация достигается созданием двойного электрического слоя вокруг наночастиц [114]. Эти двойные слои препятствуют сближению частиц и, следовательно, предотвращают агрегацию. Метод электростатической стабилизации является наименее эффективным. В случае стерической стабилизации, защитный слой может быть сформирован путем адсорбции макромолекул или других лигандов, таких как фосфины или тиолы, на поверхности частиц, что приводит к стерическому отталкиванию. Электростерическая стабилизация, является результатом сочетания эффектов двух предыдущих.

Несмотря на все преимущества описанных выше методов стабилизации, следует иметь в виду, что стабильность и активность наночастицы взаимно связаны; то есть высокостабильные наночастицы,

вследствие экранирования поверхности от реагирующих веществ будут каталитически неактивными [116, 117].

В процессах гидропереработки, где сырьем выступают тяжелые нефтяные остатки, в качестве поверхностно-активных веществ могут выступать полициклические ароматические углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества [107, 111].

Считается, что активной формой катализатора являются сульфиды металлов, которые образуются при реакции между наночастицами катализатора, образуемыми при терморазложении прекурсора, с серосодержащими компонентами сырья или с дополнительно подаваемым сульфидирующим агентом [118]. Ввиду того, что в большинстве случаев сырье гидроконверсии являются высокосернистыми, то сульфидирование катализатора может происходить непосредственно в реакторе, где в результате разложения серосодержащих компонентов образуется сероводород. В случае синтеза каталитической системы требуется подача сероводорода в среду. Сульфидирование происходит при температуре 300-400 °С и в среде водорода [119].

Изучение механизма реакций процессов гидропереработки в присутствии нанокатализатора проводилось в работе [118]. Гидроконверсии подвергались вакуумный газойль, остатки атмосферной и вакуумной перегонки в присутствии маслорастворимого прекурсора – нафтената молибдена. По соотношению изопарафинов к парафинам в газах определялся механизм реакции. В случае, если значение данного соотношения малое, то реакция носит радикальный механизм. Напротив, если данное значение высокое, то реакция протекает по карбений-ионному механизму.

Составы полученных газов были практически идентичными газам, полученным в процессе гидроконверсии без добавления катализатора. Это говорит о том, что процессы имели одинаковый механизм – свободно-радикальный.

В гидропроцессах в присутствии нанодисперсных катализаторов свободные радикалы образуются при реакции термического крекинга смол и асфальтенов. Затем происходит дезактивация свободных радикалов гидрированием на активных центрах металлов [120]. Высокодисперсный катализатор действует как агент переноса водорода и дезактивирует промежуточные свободнорадикальные фрагменты в жидкой фазе, предотвращая тем самым реакции коксообразования и полимеризации и снижая выход газовых продуктов [121, 122].

Активность сульфидов металла изучалась в работе [123] на примере частиц MoS_2 . Частица MoS_2 представлена как структура, состоящая из нескольких слоев дисков (Рисунок 1.9). Активность сульфида металла зависит от неупорядоченных краевых плоскостей в реакционной среде. Краевые плоскости имеют высокую активность, в то время как базальные плоскости инертны. В указанной модели каталитические центры на углах (rim sites) демонстрирует функции гидрирования и разрыва связей C–S, а каталитические центры на ребрах (edge sites) – только функции разрыва связей C–S.

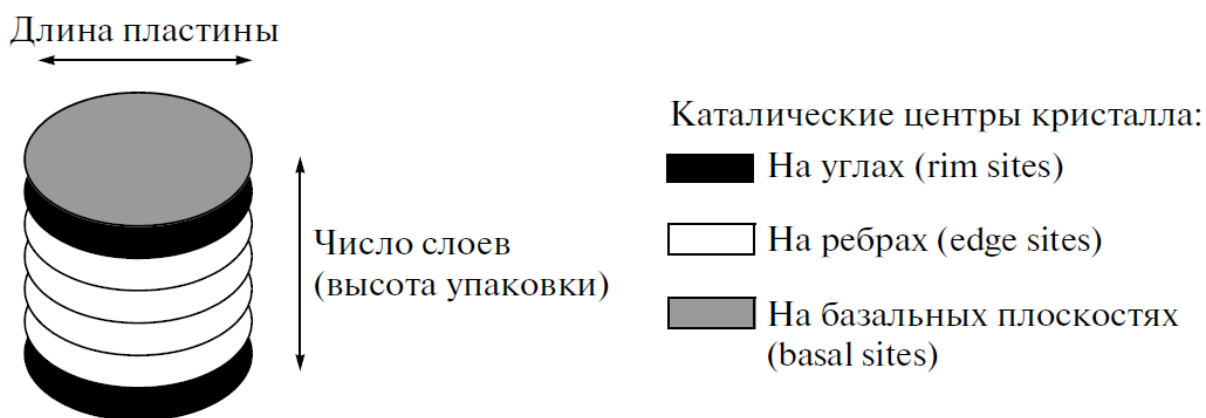


Рисунок 1.9 – Структура каталитической частицы MoS_2 согласно теории «Rim and Edge»

При разложении прекурсора частицы MoS_2 образуют гексагональную структуру. Затем угловые и краевые ионы в MoS_2 быстро удаляются. В результате образуются координационно ненасыщенные центры и вакантные места от ионов серы. Благодаря Льюисовским кислотным функциям образуемых вакантных мест от ионов серы, координационно ненасыщенные центры могут легко адсорбировать молекулы неспаренными электронами.

Проведенная серия исследований [124-127] показала, что гексагональная координация частиц MoS_2 , является основным фактором, обеспечивающим поглощение водорода и подавление коксообразования. Во время реакции водород может легко реагировать с ионами серы расположенными в углах и на краях наночастицы MoS_2 . В результате образуются ненасыщенные центры и вакантные места от ионов серы, которые затем становятся активными центрами для реакций гидрирования. Образуемые связи Mo-H и S-H нестабильны и могут быстро реагировать со свободными углеводородными радикалами, которые образуются в результате термического крекинга, тем самым снижая скорость реакций конденсации и ароматизации.

Наряду с катализаторами на основе модифицированной молибдена исследуются и другие металлические прекурсоры. В работе [128] проводили гидрокрекинг атмосферного остатка с никелевым маслорастворимым катализатором. В результате выход кокса при добавлении катализатора составил 1,31% мас., в то время как при проведении процесса без добавления катализатора, выход кокса составил 10,43% мас. Добавление никелевого прекурсора катализатора также повышало качество продукта. Было установлено, что активными каталитическими компонентами дисперсного катализатора являются различные кристаллы сульфида никеля: гексагональный NiS , миллерит NiS и кубический Ni_3S_4 .

Ряд различных прекурсоров катализаторов на основе разных металлов был использован в исследованиях [129]. Гидроконверсии подвергалась тяжелая нефть, в которую *in situ* подавался прекурсор катализатора. После

реакции в течение одного часа все металлы были эффективны в подавлении образования кокса и газа, а также демонстрировали высокие уровни по обессериванию, демеетализации и в снижении коксуемости по Конрадсону. Наилучший результат показал молибден с точки зрения выхода жидкости (95,8-97,2% мас.) и кокса (0,5-0,8% мас.). Маслорастворимый дисперсный катализатор на основе железа является наиболее дешевым, но является наименее эффективным. Выход кокса равен 5,2% мас., а выход газа 2,8% мас.

По активности в процессах гидропереработки, наночастицы металлов расположены в следующей последовательности $Mo > Ni \sim Ru > Co > V > Fe$ [130]. Причиной различий в активности катализатора может быть различие в строении активных частиц металлов. Молибден диспергируется в сырье в виде монослоя или кристаллитов с пределом в два или три слоя, средние размеры слоя составляют около 20-40 Å, тогда как другие металлы часто образуют трехмерную пирротиноподобную кристаллическую структуру с размером кристаллов 200-300 Å. Это означает, что площадь поверхности значительно отличается, что приводит к различиям в активности наночастиц.

Сообщается, о том, что проводились эксперименты с использованием комбинации маслорастворимого прекурсора на основе молибдена и водорастворимого прекурсора на основе железа [85]. Утверждается, что водорастворимый дисперсный катализатор не только ингибирует образование кокса, но и принимает на себя отложения кокса, защищая молибден.

Проводился процесс гидрокаталитической переработки смеси высокомолекулярных компонентов битума и легкого газойля каталитического крекинга с добавлением наноразмерных катализаторов [131]. Наибольшую степень превращения битума обеспечивали катализаторы на основе MoS_2 с добавлением крекирующих компонентов (Al_2O_3 и $Fe_{1-x}S$). Наиболее эффективными при обессеривании оказались нанокатализаторы которые были получены добавлением на первой стадии водного раствора

$Al(NO_3)_3$, который впоследствии образовывал Al_2O_3 , и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (и $Ni(NO_3)_2$ или $Co(NO_3)_2$).

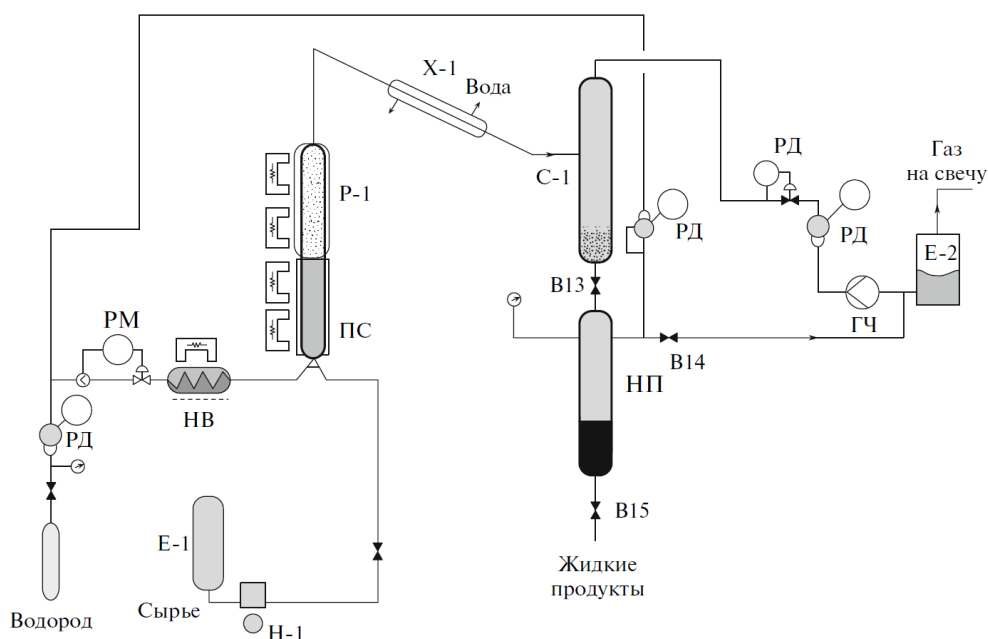
В Таблице 1.5 приведены некоторые используемые в настоящее время маслорастворимые прекурсоры.

Таблица 1.5 – Маслорастворимые прекурсоры процессов гидрокрекинга используемые в настоящее время [85]

Патентообладатель	Компоненты катализатора	Сырье	Концентрация катализатора	Основной результат
Headwaters Technology Innovation, Llc	Маслорастворимый прекурсор Mo, Ni и др.	Смесь отработанных смазочных масел	4000 ppm	Выход бензола, толуола и ксилола – 17%; Выход бензина и дизеля – 72,3%
University of British Columbia, Vancouver, Canada	MoS_2	Вакуумный остаток (гудрон)	100-1800 ppm	Выход жидких продуктов – 88%
Exxon Research and Engineering Co.	Fe_2O_3 или нафтенат молибдена	Сырая нефть из месторождения Cold Lake	50-200 ppm	Снижение коксумости на 50% мас; Выход кокса 1% мас.
Alberta Oil Sands Technology and Research Authority	Пентакарбонил железа или 2-этилгексаноат молибдена	Битум из Атабаски с добавлением 50 % мас. разбавителя	0,1-0,5 % мас. тщательно диспергированных коллоидных частиц	Конверсия – 90% мас; Выход кокса 0,3% мас.
	Ацетилацетонаты или 2-этилгексаноаты Mo или Ni	Битум из месторождения Атабаска	50-300 ppm смеси асфальтена и легированного металлом кокса	Низкий выход кокса
Universal Oil Products Co.	Сульфид ванадия	Кислая сырая нефть	Тщательно диспергированные коллоидные частицы	Высокая степень удаления V и Ni
Headwaters Technology Innovation	Биметаллический катализатор (CoMo, NiMo, FeMo и др.)	Тяжелая нефть	100 ppm	Повышение конверсии асфальтенов (до 86%) и снижение коксообразования (до 1,18%)

Промышленное применение рассматриваемая технология нашла в Италии в виде процесса гидропереработки остатков EST. Процесс реализуется в сларри-реакторе. Катализатором в данном процессе является синтезированный *in situ* дисперсный микрокристаллический сульфид молибдена, который распределен в объеме сырья в виде частиц со средним диаметром 0,5-2,0 мкм. Выделяемая фракционированием непрореагировавшая тяжелая фракция, в которой содержатся большая часть каталитически активных частиц, направляется в реактор. В данном процессе степень конверсии сырья и деметаллизации достигает 99%, а степень обессеривания более 85% [132].

В России технология сларри-реакторов разработана в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН [133]. На пилотных и опытных установках проведены исследования по переработке различных тяжелых нефтяных остатков. Опыты проводили на пилотной установке, приведенной на Рисунке 1.10. Стоит отметить, что расход водного раствора прекурсора катализатора составлял 0,001-0,05 % мас. на сырье. На НПЗ «ТАНЕКО» функционирует опытно-промышленная установка гидроконверсии гудрона мощностью 50 тыс тонн в год. Установка позволяет получать из гудрона с получением моторных и авиационных топлив высокого качества. В основу процесса легли результаты многочисленных исследований и технологических разработок Chevron Lummus Global и ИНХС РАН им. Топчиева.



РД – регулятор давления; РМ – расходомер водорода; НВ – ленточный нагреватель водорода; НП – сепаратор низкого давления; ПС – нагреватель сырьевой смеси; Е-1, Е-2 – емкости; Р-1 – реактор; Х-1 – холодильник; С-1 – сепаратор высокого давления; В-13 – В-15 – вентили; ГЧ – газовые часы

Рисунок 1.10 – Принципиальная схема пилотной установки гидроконверсии гудрона ИНХС РАН

Процесс осуществляется в среде водорода при давлении в зоне реакции 7,0-14,0 МПа, расходе водорода около 1,5-3,5% мас. на сырье, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 час⁻¹. Конверсия составляет около 92-95% мас. Одновременно осуществляется производство концентрата ценных металлов, содержащихся в исходном сырье (ванадий и никель) и тепловой энергии. Технология может быть эффективно интегрирована в любую схему НПЗ и максимально повысить выход топлив, сырья нефтехимии и сырья для получения базовых масел [134].

Существуют исследования, где сырьем гидроконверсии выступают нетрадиционные источники углеводорода. В работе [112] изучалось влияние частиц MoS_2 на процесс гидроконверсии бурого угля. В качестве пастообразователя использовали остаток дистилляции нефти с температурой начала кипения 300°C . Соотношение уголь/пастообразователь составляло 1:1. Опыты проводили во вращающемся автоклаве объемом 0.5 л, при давлении 5 МПа и температуре $420\text{--}430^\circ\text{C}$. При этой температуре автоклав выдерживали 2 ч. В качестве сульфидирующей добавки использовали элементную серу. В результате удавалось достичь глубины конверсии равной 93,2%. Активность частиц при ожигении углей оказалась в десять раз выше активности нанесенного на уголь катализатора и в 160 раз выше гранулированного кобальтмолибденового катализатора на оксиде алюминия.

Эффективность в переработке шинной резины и полиэтилена в смеси с тяжелыми нефтяными остатками показали прекурсоры – соли молибдена (Kt-0), смеси соли циркония с алюмозолю (Kt-11), смеси солей молибдена и циркония (Kt-12) [135].

Главным недостатком рассматриваемой технологии является стоимость синтеза маслорастворимых дисперсных катализаторов. Изучаются и разрабатываются различные способы регенерации наноразмерных катализаторов.

В работе [136] использовали нафтенат молибдена и ди-2-этилгексаноат никеля в качестве прекурсоров металлов. Асфальтены и кокс, получившиеся после пробега, добавляли к новому сырью без добавления свежего прекурсора катализатора. В результате второй пробег без добавления прекурсора оказался таким же эффективным, как и первый с добавлением прекурсора. Каталитическая активность кокса и асфальтенов объяснялось следующим. Прекурсоры реагировали с асфальтенами в битуме и образовывали комплексы металлов. Во время реакции гидрокрекинга такой комплекс разрушался и образовывал активные частицы оксида и сульфида

металла. Некоторые наиболее стабильные комплексы не подверглись разложению, в результате чего, кокс содержал активные частицы металлов.

В другой работе [137] также указывалось на то, что большая часть катализатора концентрируется на поверхности образуемого кокса. Тем самым авторы предполагали, что кокс обладает высокой каталитической активностью. Поэтому в другом исследовании [138] кокс, полученный при гидроконверсии в присутствии прекурсора октоата молибдена, также смешивали с новым сырьем и полученную смесь подвергали гидроконверсии. Утверждалось, что 90% активного катализатора оставалось в коксе. Активность рециркулируемого кокса зависела от начальной концентрации катализатора и возраста смеси кокса с катализатором.

1.4 Применение наноразмерных катализаторов в термических процессах

Информации о влиянии наноразмерных металлических частиц на термодеструктивные процессы не так много, как для гидрокаталитических процессов, и они немного противоречат друг другу.

В работе [139] при термическом крекинге мазута на микронных порошках карбида вольфрама, кобальта и никеля отмечалось повышение конверсии фракции 500+ °С и возрастание выхода светлых фракций на 15-25%. Также наблюдается снижение содержания серы. Установлено влияние добавок на межмолекулярное перераспределение водорода. Наблюдалось значительное снижение газо- и коксообразования в присутствии порошка Ni.

Авторы утверждают, что несмотря на отсутствие в таких порошках кислотных центров, высокая конверсия достигается усиливаемым за счет содержания порошков перемешиванием, образованием пузырей выкипающих фракций, а также влиянием порошков на конвективный перенос тепла в объеме сырья.

Согласно исследованию [140], добавка к нефти 1,0% наноразмерного порошка никеля имеющими средние размеры частиц от 10 до 50 нм позволяет значительно увеличить в процессе ее крекинга выход светлых продуктов и снизить содержание смолисто-асфальтеновых соединений в жидком продукте по сравнению с термическим крекингом без добавления катализатора. Как считает автор, добавление наноразмерного порошка никеля способствует реакциям дегидрирования и деструкции высокомолекулярных компонентов, а также снижает скорости реакций поликонденсации.

Как уже упоминалось выше, в разработанном компанией ООО «КИНЕКС» процессе низкотемпературного каталитического термокрекинга тяжелых нефтяных остатков [68], катализатором является мелкодисперсная композиция оксидных и гидроксидных соединений железа, марганца и других металлов, средний размер которых составляет несколько десятков мкм [141]. Катализатор может подаваться в реакционную среду в виде суспензии, растворителем в которой может быть тяжелый вакуумный погон [142] или химически очищенная вода [143]. Как уже отмечалось, в результате повышается конверсия сырья, понижается вязкость остатка и содержание в нем серы, а также снижается содержание непредельных соединений во всех узких фракциях.

Еще в одном исследовании [144], добавление гептамолибдата аммония в процесс термического крекинга тяжелой нефти не привела к особым изменениям в материальном балансе. Отмечалось только небольшое снижение содержания серы в жидких продуктах, и повышение содержания серы в коксе, связанное с десульфорирующими свойствами образуемого MoS_2 .

1.5 Технологии регенерации катализаторов

Главным недостатком технологий в которых используются нанокатализаторы является стоимость синтеза маслорастворимых

дисперсных катализаторов. Изучаются и разрабатываются различные способы регенерации наноразмерных катализаторов.

В ИНХС РАН им. Топчиева был разработан гидрометаллургический процесс регенерации молибденового катализатора (Рисунок 1.11) [89]. Процесс основан на сжигании или газификации остатка гидроконверсии, в котором концентрируется большая часть металлических частиц, с дальнейшей обработкой остатка, содержащего золу, аммиачным раствором карбоната аммония и получением водного раствора, содержащего соединения молибдена и никеля (прекурсора наноразмерного катализатора). Используя данную технологию удастся снизить расход катализатора до 30 г на одну тонну сырья, а также извлечь в товарные продукты ванадий и никель. Если на НПЗ имеется коксовая установка с энергетическим сжиганием кокса, остаток гидроконверсии смешивают с сырьем коксования и направляют на коксование. Далее зола сжигания кокса направляется на гидрометаллургический процесс.

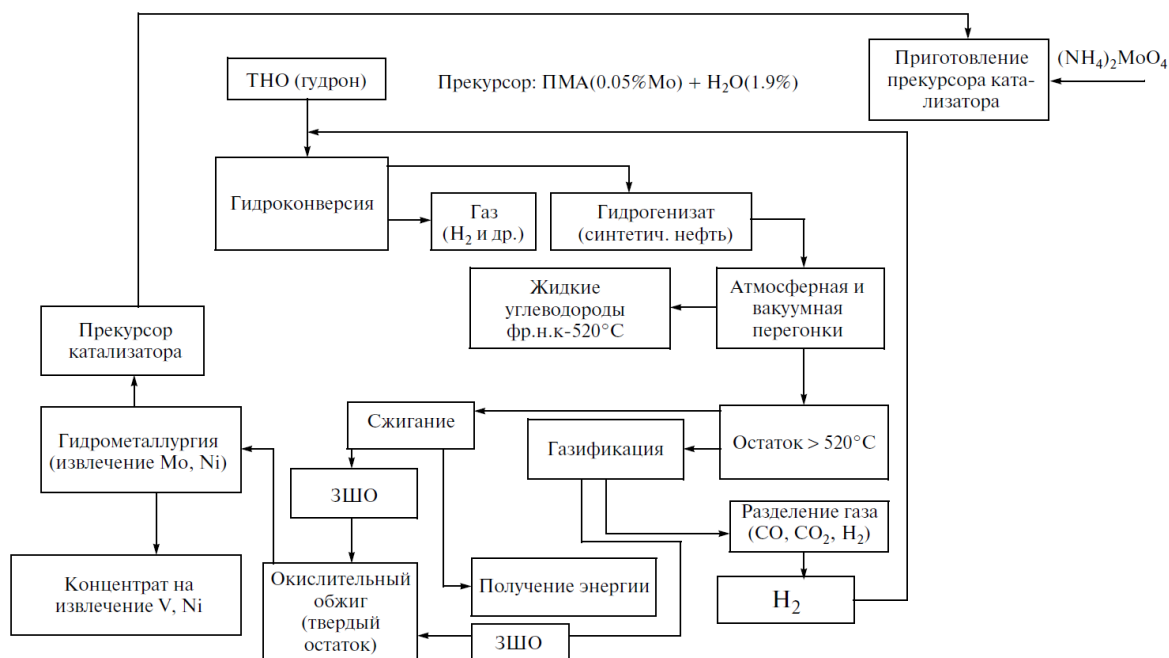


Рисунок 1.11 – Блок-схема получения соединений Mo, V и Ni при гидроконверсии гудрона

Другим способом регенерации является способ газификации остатка гидроконверсии в сверхadiaбатическом режиме горения [145]. Особенностью технологии является использование в схеме сжигания остатка реактора газификации остатка в сверхadiaбатическом режиме фильтрационного горения вместо котла.

Способ извлечения металлов из остатков гидроконверсии методом фильтрации [146] заключается в растворении остатка в растворителе и последующей фильтрации с применением фильтров специальной конструкции. Далее от фильтрата отгоняется растворитель, который возвращается на разбавление остатка. Получаемый деметаллизированный остаток может быть направлен на каталитический крекинг или гидрокрекинг.

Рассматриваемый процесс можно интегрировать в состав обычных НПЗ или в состав битумных заводов синтетической нефти.

Процесс нацелен на высокий выход фракций газойля. Варьированием параметров процесса можно менять выход других фракций. Дистилляты процесса затем могут быть направлены на дальнейшую переработку на процессы риформинга, гидроочистки, каталитического крекинга и на процессы получения смазочных масел. Также процесс может использоваться для получения высококачественной синтетической нефти по содержанию металлов, коксуемости, плотности и вязкости [86].

Одновременно с получением легких и средних дистиллятов может быть реализован процесс извлечения металлов (ванадий и никель), содержащихся в сырье. Ванадий и никель практически полностью извлекаются из продуктов процесса. Основное количество тяжелых металлов вместе с высокомолекулярными фракциями, образующимися в процессе, выводятся из системы в составе вакуумного остатка.

1.6 Процессы получения углеродных материалов

Непрерывное и повсеместное использование ископаемого топлива в качестве источника энергии вызывает серьезные опасения по поводу истощения этих ресурсов и связанных с ними выбросов парниковых газов. Углекислый газ составляет 85-95% от общих выбросов парниковых газов. Автомобили являются основным источником выбросов углекислого газа. Во всем мире выбросы CO₂, связанные с транспортом, быстро растут, составляя 20-25% выбросов CO₂ в атмосферу.

Расход топлива и выброс CO₂ автомобиля – два неразрывных параметра. По оценкам Агентства по охране окружающей среды США [147], среднегодовое количество CO₂, выбрасываемого легковым автомобилем, составляет около 4,6 т (эквивалентно 1,3 т элементарного углерода) при общем годовом потреблении около 2000 л бензина. Другими словами, при сгорании одного галлона обычного бензина выделяется около 8,9 кг CO₂, а средний выброс CO₂ автомобилем составляет около 230 г/км. В Таблице 1.6 представлены показатели выбросов углеводородов, CO, CO₂, оксидов азота (NO_x) и твердых частиц. Расчеты «годовых выбросов» и «расхода топлива» были основаны на среднем годовом пробеге 20000 км и экономии топлива 10 км/л или 23,8 миль на галлон. Эти коэффициенты выбросов и нормы расхода топлива относятся только к бензиновым легковым автомобилям и малотоннажным грузовикам [147].

Таблица 1.6 – Ежегодные выбросы легковых автомобилей

Загрязнитель	Выбросы (на 100 км)	Ежегодные выбросы (20000 км)
1	2	3
Углеводороды (НС)	85 г	17 кг
Оксид углерода (СО)	775 г	155 кг

Продолжение Таблицы 1.6

Загрязнитель	Выбросы (на 100 км)	Ежегодные выбросы (20000 км)
1	2	3
Оксиды азота (NO _x)	59,4 г	12 кг
Механические частицы	1,6 г	0,3 кг
Диоксид углерода (CO ₂)	23,1 кг	4620 кг

Возможность истощения ресурсов, борьба с парниковыми газами, а также потребность в дополнительной энергии побудила исследователей разработать новые устойчивые процессы, которые позволяют получить более чистые и экологически безопасные альтернативы ископаемому топливу.

Будучи универсальным и чистым источником энергии, водород и его носители считаются важными источниками энергии в будущем энергетическом балансе.

Производство водорода для топлива осуществляется несколькими путями, в частности, паровой конверсией метана, частичным окислением углеводородов, крекингом метана, газификацией угля и электролизом воды [148, 149].

В настоящее время большая часть водорода производится с использованием технологий с выбросами CO и CO₂ (48% паровая конверсия метана, 30% частичное окисление углеводородов, 18% газификация угля) [150, 151]. Процесс крекинга метана и других углеводородов в последнее время привлекает особое внимание, поскольку в процессе не выделяются CO и CO₂, что также позволяет исключить стадии очистки от CO и CO₂. Большие запасы природного газа в России [152] также делают технологию крекинга метана перспективной.

Единственным побочным продуктом, извлекаемым с водородом, является твердый углерод, который обычно ценен и может быть использован

во многих направлениях, таких как двухслойные конденсаторы, полимеры (например, резиновая арматура для шинной промышленности), композиты на основе углеродных нановолокон, прекурсоры графитовых материалов для использования в качестве анодов в литий-ионных батареях и др [153]. Тем не менее, текущий рынок углерода по-прежнему сильно ограничен, и большую часть побочных углеродных продуктов необходимо хранить до тех пор, пока не будут найдены новые применения [154].

Крекинг углеводородов представляет собой эндотермическую реакцию, протекающую при высоких температурах. Для некаталитического крекинга углеводородов достаточно высокая конверсия вряд ли может быть достигнута ниже 1200°C из-за кинетических ограничений и высокой энергии активации, необходимой для разрыва стабильных С-Н-связей молекул метана [155]. Добавление катализатора значительно снижает эту энергию активации и позволяет проводить разложение углеводородов в интервале температур 500-900°C [156].

Обычно используемые катализаторы представляют собой в основном переходные и благородные металлы, такие как Ni, Fe, Pt, Pd, Co, нанесенные на оксиды металлов, такие как Al₂O₃, MgO, SiO₂ и TiO₂. Среди всех исследованных катализаторов никель является наиболее эффективным [157-160].

Процесс каталитического разложения метана проходит по реакции:



Сырье в данном процессе разлагается только частично. Поскольку в составе сырья отсутствует кислород, то не происходит образование CO и CO₂. Другим продуктом процесса, помимо водорода является углерод, который отлагается на катализаторе и представляет собой нановолокна, которые являются ценным продуктом. Отлагаемый на катализаторе углерод со временем дезактивирует катализатор. За весь период процесса углерод образуется на катализаторах в таком количестве, что катализатор фактически

превращается в мезопористые гранулы из углерода с небольшими примесями (менее 1%) металла катализатора [161].

Большое количество исследований посвящено изучению механизма образования углеродных нановолокон, исследованию их структуры и свойств, а также путям их применения [162].

Наиболее распространенным предположением о механизме образования углеродных нановолокон является «механизм карбидного цикла». Согласно этому механизму, углеводороды сырья адсорбируются на грани частицы металла катализатора и крекируются путем образования промежуточных карбидоподобных соединений. Углеродные атомы растворяются в объеме металлической частицы, далее путем диффузионного переноса переходят через противоположную грань и десорбируются, отлагаясь под катализатором в виде волокон [163].

Структура и морфология нановолокнистого углерода зависит от типа катализатора, температуры процесса и состава сырья. Поэтому от выбора указанных параметров зависит не только материальный баланс процесса, но и структура и свойства нановолокнистого углеродного материала.

Выводы по главе 1

В ходе обзора литературных данных были описаны современные технологии переработки тяжелого нефтяного сырья, показаны их преимущества и недостатки.

Высокое содержание в нефтяных остатках, тяжелых нефтях и природных битумах смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и металлов затрудняет или делает невозможным их переработку по существующим технологиям. Такие соединения, которые содержатся в сырье могут приводить к быстрому отравлению гетерогенных катализаторов и повышению капитальных и эксплуатационных затрат.

Решением проблемы может стать использование наноразмерных каталитических систем в гидрокаталитических процессах, которые изучаются учеными и нефтяными компаниями.

Следует отметить, что производство наноразмерных катализаторов является технологически сложным и дорогостоящим. Необходима разработка эффективных технологий регенерации каталитически активных наночастиц.

Ввод таких процессов на нефтеперерабатывающие заводы страны, позволит догнать развитые страны по глубине переработки нефти и обеспечит получение моторных топлив высокого качества.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов исследования

2.1.1 Исходное сырье

В качестве сырья в исследовании использовали высокосернистые нефтяные остатки: мазут атмосферной перегонки и мазут газового конденсата. Физико-химические свойства исследуемого сырья приведены в Таблицах 2.1, 2.2. Выбранные образцы сырья имеют высокое содержание серы и имеют различное содержание металлов.

Анализ физико-химических свойств сырья проводили с использованием стандартных методов. Фракционный состав определялся с помощью атмосферной и вакуумной перегонки на стандартной лабораторной установке периодического действия АРН-2 по ГОСТ 11011-85 и на полуавтоматической установке AUTOMAXX 9400 по ASTM D2892 и ASTM D5236. Групповой углеводородный состав был определен при помощи адсорбционно-жидкостной хроматографии на градиентном хроматографе.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства мазута атмосферной перегонки

Показатель	Методика проведения анализа	Фактическое значение
1	2	3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	954,1
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	295,1
Кинематическая вязкость при 80 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	56,6
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	25,99
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	17
Температура вспышки, °С	ГОСТ 4333-2014	224
Содержание воды, % мас.	ГОСТ 2477-65	Не обнаружено

Продолжение Таблицы 2.1

Показатель	Методика проведения анализа	Фактическое значение
1	2	3
Содержание воды, % мас.	ГОСТ 2477-65	Не обнаружено
Содержание металлов, ppm:		
- железо		173
- свинец		13
- никель		23
- марганец		0
- ванадий		61
- цинк		0
Содержание общей серы, % мас.	ГОСТ Р 51947-2002	2,793
Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	9,3
Фракционный состав, % мас.:		
250-350°C	-	4,3
350-450°C		47,7
450+°C		48,0

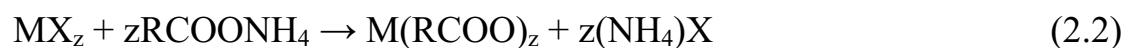
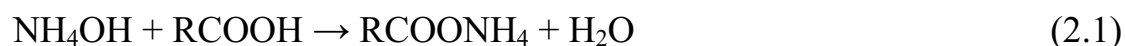
Таблица 2.2 – Физико-химические свойства мазута газового конденсата

Показатель	Методика проведения анализа	Фактическое значение
1	2	3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	937
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	67,5
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	8,9
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	30
Температура вспышки, °С	ГОСТ 4333-2014	179
Содержание воды, % мас.	ГОСТ 2477-65	Не обнаружено
Содержание общей серы, % мас.	ГОСТ Р 51947-2002	3,867
Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	3,0

Показатель	Методика проведения анализа	Фактическое значение
1	2	3
Содержание металлов, ppm:		
- железо		3
- свинец		2
- никель		0
- марганец		0
- ванадий		1
- цинк		0
Фракционный состав, % мас.:		
250-350°C		0,3
350-450°C	-	61,9
450+°C		37,8

2.1.2 Катализаторы

В качестве прекурсоров катализаторов использовали растворы маслорастворимых солей металлов в бензоле: 2-этилгексаноат никеля ($\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$) и 2-этилгексаноат цинка ($\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$). Указанные прекурсоры катализаторов были получены по методике [164].



В круглодонную колбу объемом 2 литра с механической мешалкой, заливают 2-этилгексановую кислоту в количестве 100 мл и при перемешивании добавляют 60 мл водного раствора аммиака. При взаимодействии 2-этилгексановой кислоты и водного раствора аммиака происходит выделение теплоты, которая нагревает полученную реакцию смесь до 60°C. Далее реакцию смесь перемешивают до тех пор, пока ее

температура не достигнет комнатной. Предварительно готовят раствор соли (хлорид металла) путем растворения в воде. Образуется раствор 2-этилгексаноата аммония, к которому при перемешивании равномерно добавляют каплями приготовленный ранее раствор соли и перемешивают в течении 30 минут. Образуется 2-этилгексаноат металла в виде коллоидного осадка, который извлекают бензолом (хлороформом, гексаном, петролейным эфиром фракции 40-70°C или бензиновой фракцией с температурой кипения 40-100°C) в количестве 150-200 мл. Бензол с растворенным 2-этилгексаноатом никеля отделяют от водного слоя делительной воронкой и испаряют в роторном испарителе. Получившийся 2-этилгексаноат металла затем высушивают над сульфатом магния.

Экспериментально установлено, что оптимальная температура для получения максимального выхода целевого продукта составляет 20-30°C. Оптимальное время процесса составляет 1-2 часа. Наибольший выход целевого продукта достигается при эквивалентном соотношении хлорида никеля к 2-этилгексановой кислоте 1,2-1,3:1. При таких параметрах выход 2-этилгексаноата металла составляет более 92%.

При способе синтеза катализатора *in situ*, то есть синтезе катализатора непосредственно в реакционной зоне, прекурсор добавляли в заданном количестве в предварительно нагретое до 60-90°C (для снижения вязкости сырья) сырье и проводили механическое диспергирование в течение 25-30 минут. Прекурсор добавлялся в сырье в количестве от 0,01 до 0,2% мас. по металлу на сырье. Полученную смесь далее использовали в качестве сырья в рассматриваемых процессах.

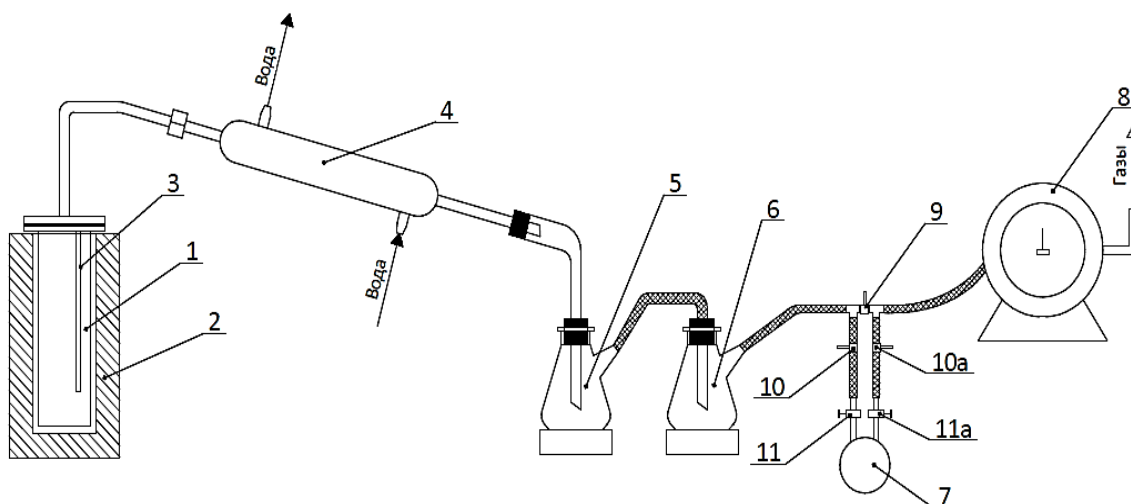
При способе синтеза катализатора *ex situ*, то есть синтезе катализатора вне реакционной зоны, каталитическую систему готовили смешением нагретого до 60-90°C сырья и прекурсора катализатора с последующим диспергированием в течение 25-30 минут. Количество прекурсора катализатора в полученной смеси составляло 10% мас. по металлу. Далее смесь подвергалась термической обработке для активации катализатора.

Термообработку проводили при температуре 300°C и атмосферном давлении в течение 1 ч. Полученная каталитическая система добавлялась в исходное сырье в количестве 1:10 и диспергировалась в течение 15-20 минут. Полученная смесь сырья и каталитической системы использовалась в качестве сырья рассматриваемых процессов.

2.2 Методики проведения процессов

2.2.1 Методика проведения процесса термической деструкции на лабораторной установке

Эксперименты по термической деструкции нефтяных остатков проводились на лабораторной установке термической деструкции нефтяного сырья периодического действия. Процесс проводили при температуре 420°C и атмосферном давлении. Выбор температуры процесса обусловлен ранее проведенными исследованиями [165-168]. Эффективность процесса определялась по материальному балансу и по показателям качества полученных дистиллятов. Для жидкого продукта определялся фракционный состав, содержание серы и плотность. Содержание серы в дистилляте определялось на аппарате «Спектроскан S». Плотности жидких продуктов определялись на вибрационных плотномерах ВИП-2МР. Схема установки приведена на Рисунке 2.1.



- 1 – реактор; 2 – печь; 3 – карман для термопары; 4 – холодильник (металлический); 5 – колба приемная; 6 – колба промежуточная; 7 – пикнометр; 8 – газовые часы; 9 – зажим средний; 10, 10а – зажимы крайние; 11, 11а – краны пикнометра

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки термической деструкции нефтяного сырья периодического действия

Реактор 1 изготовлен из легированной стали и имеет цилиндрическую форму постоянного сечения. Вверху реактора имеется отводная трубка для отвода летучих продуктов реакций, а внутри реактора расположен карман для термопары. Также возможно использование варианта со стеклянным реактором.

Реактор 1 обогревается электропечью 2. Температура в реакторе регулируется при помощи ЛАТРа.

Летучие продукты реакций из реактора отводятся через водяной холодильник 4, где они конденсируются и охлаждаются. Жидкий продукт процесса собирается в приемной 5 и промежуточной 6 колбах, а газ процесса поступает в газовые часы 8, которые показывают объем газа, полученного в

процессе, и отводится из лаборатории. Во время проведения режима необходимо отобрать пробы газа: в газовый пикнометр 7 для определения плотности газа.

Методика проведения процесса термической деструкции заключалась в следующем [169, 170]. Приготовленную смесь *прекурсор катализатора/сырье* заливали в реактор в количестве 150-200 г и герметично закрывали крышку при помощи болтов используя термостойкую прокладку. Далее собирали установку по схеме и проверяли на герметичность. Затем включали подачу воды в холодильник и электрообогрев печи.

Спустя некоторое время после включения нагрева в приемнике 5 начинал конденсироваться дистиллят. Затем начинались деструктивные процессы соединений сырья и наблюдалось значительное выделение газа.

При достижении заданной температуры процесса нагрев ослабляли и поддерживали такую температуру в течение заданного времени, а реактор помещали в холодную баню для быстрого охлаждения.

По окончании опыта определяли массу отогнанного дистиллята и массу газа (по показаниям газовых часов и плотности, определенной по пикнометру). Когда реактор охлаждался, его открывали и после чего определяли массу остатка.

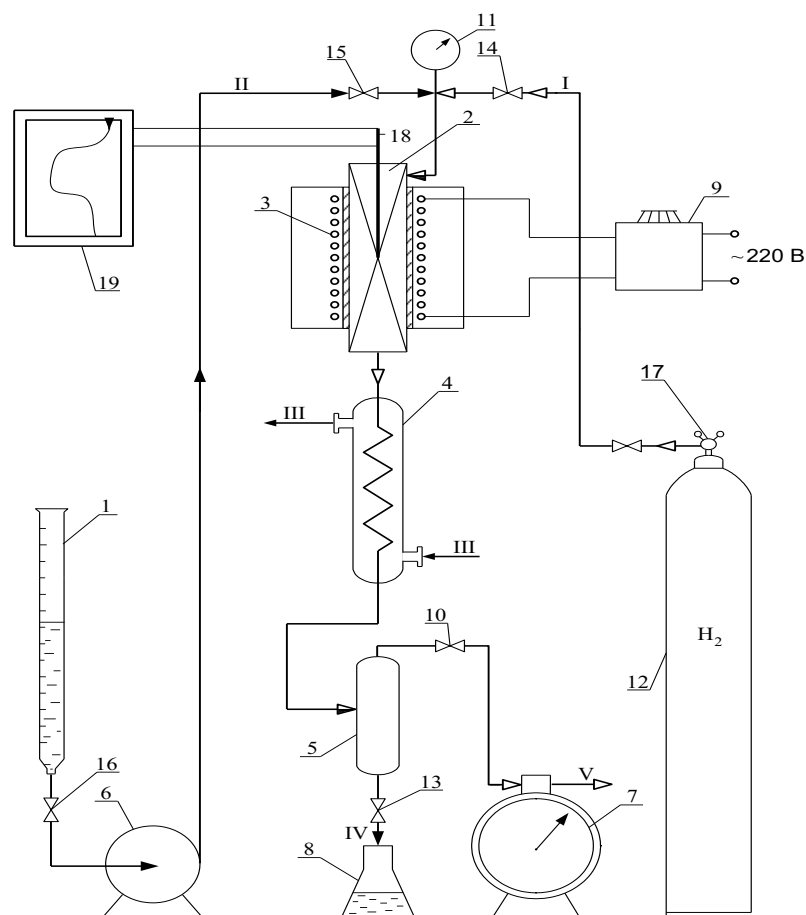
2.2.2 Методика проведения процесса гидрокрекинга на экспериментальной установке гидрокрекинга

Эксперименты по гидроконверсии нефтяных остатков проводились на экспериментальной установке гидрокрекинга с проточным реактором. Процесс проводили при температуре 410-450°C, давлении 5-7 МПа, скорости подачи сырья 0,5-2,0 с⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл/л. Процесс гидрокрекинга проводили в присутствии катализаторов, которые были синтезированы *in situ* или *ex situ*. В качестве неподвижного слоя использовали керамические шарики.

Реальный вид экспериментальной установки гидрокрекинга представлен на Рисунке 2.2, а технологическая схема установки гидрокрекинга приведена на Рисунке 2.3.



Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка гидрокрекинга



- 1 – сырьевая бюретка; 2 – реактор; 3 – печь; 4 – холодильник; 5 – сепаратор;
 6 – дозировочный насос; 7 – газовые часы; 8 – приемник; 9 – ЛАТР;
 10, 13, 14, 15, 16 – запорная арматура; 11 – манометр;
 12 – баллон с водородом; 17 – редуктор; 18 – термопара; 19 – потенциометр
 I – водород; II – сырье; III – вода; IV – жидкий продукт; V – отдув водорода

Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки гидрокрекинга

Приготовленную смесь *прекурсор катализатора/сырье* заливали в сырьевую бюретку 1, откуда с помощью дозировочного насоса подавали на тройник смешения, расположенный непосредственно у входа в реактор. На этот же тройник смешения подавался водород из баллона 12. Давление в системе поддерживалось при помощи редуктора 17. Расход водорода настраивался по показаниям газовых часов 7 регулированием вентиля 10.

Смесь сырья и водорода после тройника смешения направлялась в реактор 2. Объем реактора составляет 100 см³. Для создания неподвижного слоя использовались керамические шары диаметром 6 мм. Реактор располагается внутри печи. Напряжение для нагрева устанавливалось при помощи ЛАТРа, а температура регулировалась при помощи измерителей-регуляторов к которым подсоединены две термопары которые устанавливались в печь и реактор. На измерителях регуляторах устанавливались необходимые температурные значения процесса. Газо-продуктовая смесь, при выходе из реактора, проходила через водяной холодильник 4 и далее поступала в сепаратор 5, где происходило разделение газовой и жидкой фаз при температуре 40-50°С. С верхней части сепаратора газовая фаза, состоящая из водорода и газообразных продуктов реакции, направлялась на газовые часы и далее сбрасывалась в вытяжную систему. С нижней части сепаратора 5, с помощью задвижки 13, с определенным интервалом отбирался гидрогенизат в приемник 8. После завершения эксперимента взвешивали гидрогенизат и определяли количество образовавшегося газа по показаниям счетчика и газовому пикнометру.

Эффективность процесса оценивалась по фракционному составу гидрогенизата, массе отлагаемого на неподвижном слое остатка, содержанию серы в гидрогенизате и полученных фракциях, плотности гидрогенизата и степени конверсии сырья.

Степень конверсии сырья, % мас., рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{сырье}} - C_{\text{прод}}}{C_{\text{сырье}}} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{сырье}}$ – содержание определенной фракции в сырье, % мас.;

$C_{\text{прод}}$ – содержание фракции в гидрогенизате, % мас.

Степень обессеривания сырья рассчитывали по формуле:

$$S_{HDS} = 100 - \frac{S_{\text{прод}}}{S_{\text{сырье}}} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где $S_{\text{прод}}$ – содержание серы в гидрогенизате, % мас.;

$S_{\text{сырье}}$ – содержание серы в сырье, % мас.

Объемную скорость подачи сырья, ч^{-1} , рассчитывали по формуле:

$$V_C = \frac{\vartheta_{\text{сырья}}}{V_{\text{реак.зоны}}}, \quad (2.5)$$

где V_C – скорость подачи сырья, ч^{-1} ;

$\vartheta_{\text{сырья}}$ – скорость подачи сырья, мл/ч;

$V_{\text{реак.зоны}}$ – объем реакционной зоны, мл.

Время контакта сырья в реакционной зоне, ч, рассчитывали по формуле:

$$\tau_{\text{кон}} = \frac{1}{V_C}, \quad (2.6)$$

Выводы по главе 2

Рассмотрена методика проведения процессов термической деструкции и гидрокрекинга на лабораторной установке и методы анализа и обработки экспериментальных данных. Приведены результаты анализа физико-химических свойств.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

3.1 Изучение влияния наноразмерного катализатора на термодеструктивные процессы

Для оценки эффективности наноразмерных каталитических систем, в термических процессах были проведены эксперименты по термической деструкции различного вида сырья с добавлением и без добавления наноразмерных каталитических систем. Эксперименты проводились на лабораторной установке термической деструкции нефтяного сырья периодического действия, описанной в главе 2.

В качестве исходного сырья были использованы мазут атмосферной перегонки и мазут газового конденсата. Все образцы имеют повышенное содержание серы, что согласно многочисленным исследованиям требуется для образования каталитически активных частиц [118, 128, 165]. Стоит отметить, что мазут газового конденсата отличается низким содержанием металлов.

Считается, что активными каталитическими компонентами дисперсного катализатора являются различные кристаллы сульфидов металлов, которые образуются при термическом разложении прекурсора. Так для никеля активной формой являются следующие формы сульфидов: гексагональный NiS, миллерит NiS и кубический Ni₃S₄ [128]. Образование сульфидов никеля при разложении 2-этилгексаноата никеля было обнаружено в работе [165]. Эффективность катализаторов оценивали по материальному балансу процесса, фракционному составу жидких продуктов и физико-химическим свойствам жидких продуктов (плотности, вязкости, показателю преломления и содержанию серы).

Проведенные исследования остатков термического разложения углеводородного сырья на анализаторе размеров наночастиц SALD-7001 показали, что при термическом воздействии на сырье содержащем 2-этилгексаноат никеля образуются частицы размером от 10 до 90 нм, а в сырье содержащем 2-этилгексаноат цинка образуются частицы размером от 20 до 120 нм [171].

Результаты исследования влияния катализаторов на процессы термической деструкции мазута атмосферной перегонки приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Показатели процесса термического превращения исследуемых мазутов без катализатора и с добавлением нанокатализаторов (Т = 420°C)

Показатели	Мазут атмосферной перегонки			Мазут газового конденсата		
	Без катализатора	Ni	Zn	Без катализатора	Ni	Zn
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0	0,3	0,3	0	0,3	0,3
Газ и потери, % мас.	5,7	4,3	2,7	3,8	3,3	3,0
Жидкие продукты, % мас.	17,5	34,3	23,1	12,4	16,1	14,6
Остаток, % мас.	76,8	61,4	74,2	83,8	80,6	82,4
Показатель преломления	1,5051	1,5122	1,5024	1,5116	1,5132	1,5105
Плотность при 20 °С, кг/м ³	850,2	860,8	852,8	865,3	869,1	862,6
Содержание серы, % мас.	1,71	1,69	1,38	2,30	2,13	2,15
Йодное число, г I ₂ /100г	1,8	3,0	2,0	-	-	-

Исследования показали, что добавление прекурсоров наноразмерных катализаторов к мазуту атмосферной перегонки приводит к повышению выхода жидких продуктов (выход повышается с 17,5 до 34,3% мас. в

экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата никеля и с 17,5 до 23,1% мас. в экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата цинка) и снижению выхода остатка в экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата никеля (выход понижается с 76,8 до 61,4% мас.). При добавлении прекурсоров наноразмерных катализаторов понижается выход газов (с 5,7 до 4,3% мас. в экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата никеля и с 5,7 до 2,7% мас. в экспериментах с добавлением 2-этилгексаноата цинка).

В получаемых жидких продуктах наблюдается изменения физико-химических свойств. Так, в жидком продукте, полученном из образца с добавлением 2-этилгексаноата никеля повышается йодное число с 1,8 до 3,0, в жидком продукте, полученном из образца с добавлением 2-этилгексаноата цинка йодное число повышается с 1,8 до 2,0. Повышение йодного числа в жидких продуктах указывает на повышение содержания непредельных соединений. Содержание серы снижается только в жидком продукте, полученном из образца с добавлением с добавлением 2-этилгексаноата цинка (с 1,71 до 1,38%).

При добавлении 2-этилгексаноата никеля в мазут атмосферной перегонки повышается плотность жидкого продукта с 850,2 до 860,8 кг/м³ и показателя преломления с 1,5051 до 1,5122.

Добавление прекурсоров наноразмерных катализаторов к мазуту газового конденсата привело к меньшим результатам. Выход жидких продуктов повышается с 12,4 до 16,1% мас. с Ni и с 12,4 до 14,6% мас. с Zn, выход остатков снижается с 83,8 до 80,6% мас. с Ni и с 83,8 до 82,4% мас. с Zn.

Как видно из приведенных данных, глубина превращения мазута атмосферной перегонки выше, чем мазута газового конденсата. Вероятно, металлы, которые содержатся в сырье оказывают каталитическое воздействие.

3.2 Изучение влияния наноразмерного катализатора на гидрокаталитические процессы

Для оценки эффективности наноразмерных каталитических систем, в гидрокаталитических процессах были проведены эксперименты по гидрокаталитической переработке углеводородного сырья с добавлением и без добавления наноразмерных каталитических систем. Эксперименты проводились на экспериментальной установке гидрокрекинга, описанной в главе 2. В исследованиях изучалось влияние концентрации катализатора и способ его синтеза на процесс гидрокрекинга. Также исследовалось влияние технологических параметров, таких как температура, давление, объемная скорость подачи сырья на конверсию сырья и свойства гидрогенизата процесса гидрокрекинга в присутствии наноразмерных каталитических систем. В качестве исходного сырья в экспериментах были использованы мазут атмосферной перегонки и мазут газового конденсата. Эффективность катализаторов оценивали по материальному балансу процесса, фракционному составу жидких продуктов, степени конверсии сырья, степени обессеривания сырья и физико-химическим свойствам жидких продуктов (плотности, показателю преломления и содержанию серы).

3.2.1 Влияние количества катализатора

Для оценки эффективности наноразмерных каталитических систем в гидрокаталитических процессах, были проведены процессы гидрокрекинга мазута газового конденсата без добавления и с добавлением прекурсоров наноразмерных катализаторов. Результаты исследования влияния концентрации катализатора на процессы гидрокрекинга исследуемого сырья приведены в Таблице 3.2 и Рисунках 3.1- 3.4.

Таблица 3.2 – Показатели процесса гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в зависимости от концентрации катализатора, синтезированного *in situ* (Т = 440°C, Р = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля					2-этилгексаноат цинка				
		0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
Газ и потери, % мас.	3,3	2,8	2,5	2,4	2,4	2,2	3,0	2,9	2,8	2,6	2,5
Отложения на неподвижном слое, % мас.	1,0	0,3	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	1,0	0,8	0,8	0,7	0,7
Гидрогенизат, % мас.	95,7	96,9	97,5	97,6	97,6	97,8	96,0	96,3	96,4	96,7	96,8
Фракция н.к.-180°C	2,1	1,9	1,9	1,8	1,9	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8
Фракция 180-350°C	17,8	23,5	25,1	27,5	27,8	28,0	18,9	19,3	20,1	21,2	21,2
Фракция 350+°C	75,8	71,5	70,5	68,3	68,0	67,8	75,1	75,1	74,4	73,6	73,8
Конверсия сырья, % мас.	24,2	28,5	29,5	31,7	32,0	32,2	24,9	24,9	25,6	26,4	26,3
Степень обессеривания, %	23,2	40,0	44,3	48,4	48,9	49,1	26,8	31,5	35,6	39,9	40,7
Свойства жидких продуктов											
Содержание серы, % мас.	2,97	2,32	2,15	2,0	1,98	1,97	2,83	2,65	2,49	2,33	2,30
Плотность, кг/м ³	910,3	894,5	889,4	880,1	883,2	883,3	908,7	907,2	902,4	895,1	892,3
Показатель преломления	1,5161	1,5104	1,5097	1,5072	1,5084	1,5083	1,5159	1,5153	1,5144	1,5132	1,5131

Результаты экспериментов показали, что даже при добавлении небольшого количества катализатора (0,01% мас. на сырье) происходит повышение степени конверсии сырья и степени обессеривания.

Как видно из приведенных результатов, повышение количества никеля до 0,1% и цинка до 0,15% сопровождается ростом выхода дистиллятных продуктов, степени конверсии сырья (с 24,2 до 31,7% мас. в опытах с Ni, и с 24,2 до 26,4% мас. в опытах с Zn) и степени обессеривания (с 23,2 до 48,4% мас. в опытах с Ni, и с 23,2 до 39,9% мас. в опытах с Zn) (Рисунки 3.1-3.4). При дальнейшем повышении концентрации катализатора выход дистиллятных фракций стабилизируется и незначительно зависит от роста содержания Ni и Zn. Из приведенных данных следует, что концентрацию Ni 0,1 % мас. и Zn 0,15% мас. в реакционной смеси можно считать оптимальной.

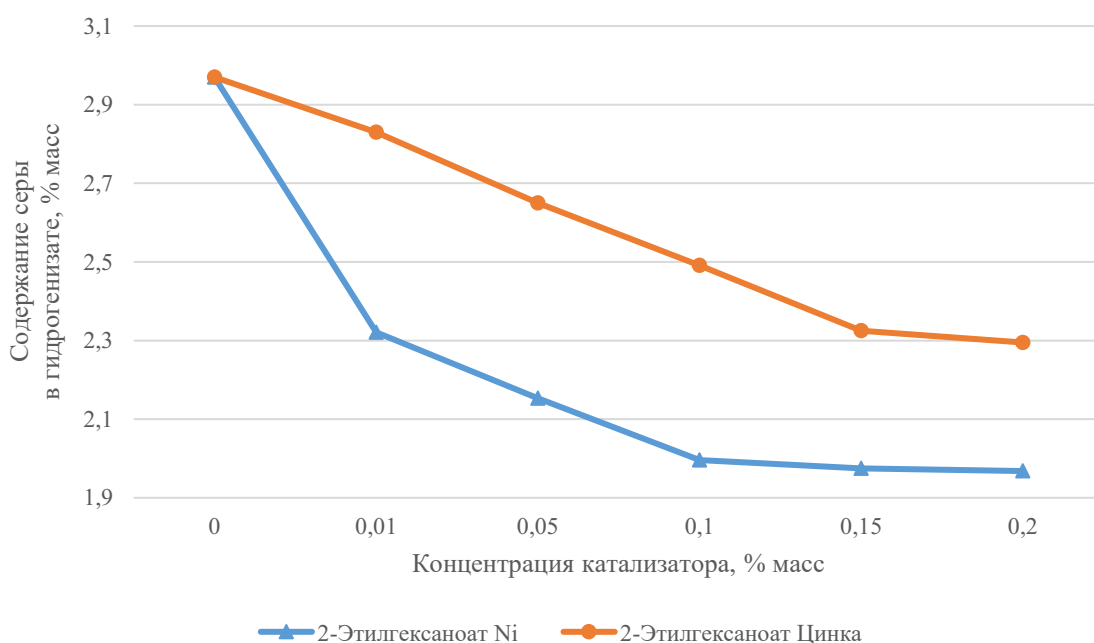


Рисунок 3.1 – Влияние концентрации наноразмерного катализатора в сырье на содержание серы в продуктах процесса гидрокрекинга (сырье – мазут газового конденсата)

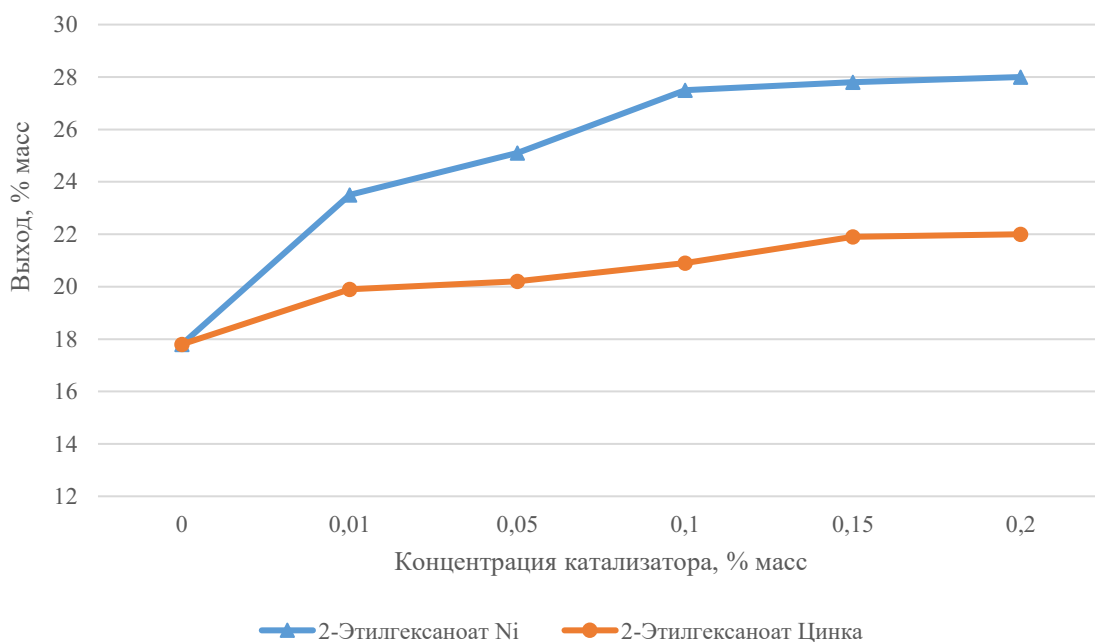


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации наноразмерного катализатора в сырье на выход фракции 180-350°С процесса гидрокрекинга (сырье – мазут газового конденсата)

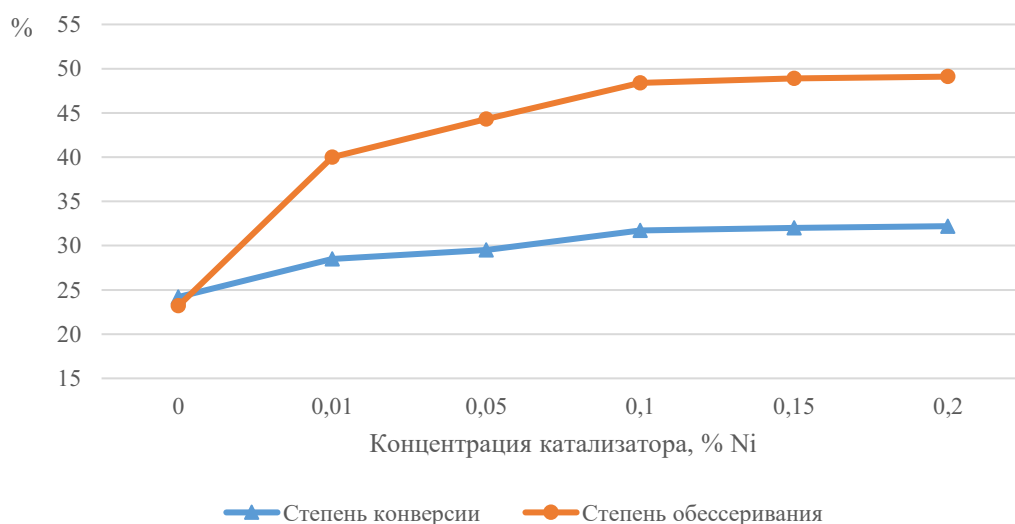


Рисунок 3.3 – Влияние концентрации наноразмерного катализатора на степень конверсии сырья и степень обессеривания гидрогенизата в процессе гидрокрекинга (прекурсор катализатора – 2 этилгексаноат никеля, сырье – мазут газового конденсата)

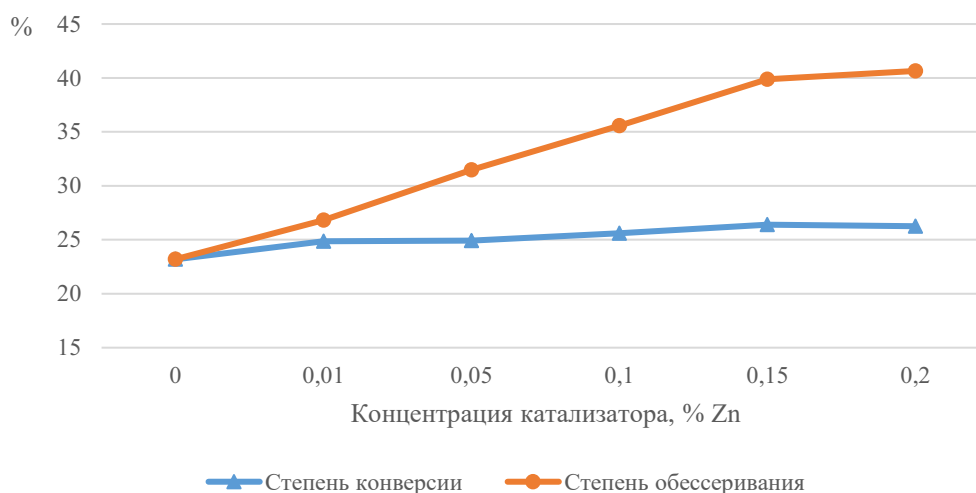


Рисунок 3.4 – Влияние концентрации наноразмерного катализатора на степень конверсии сырья и степень обессеривания гидрогенизата в процессе гидрокрекинга (прекурсор – 2-этилгексаноат цинка, сырье – мазут газового конденсата)

В случаях обоих катализаторов наблюдается снижение плотности и показателя преломления катализатора. В опытах с добавлением никеля плотность снижается с 910,3 до 880,1 кг/м³, а показатель преломления с 1,5161 до 1,5072 (0,1% мас. Ni на сырье). В опытах с добавлением цинка плотность снижается с 910,3 до 895,1 кг/м³, а показатель преломления с 1,5161 до 1,5132 (0,15% мас. Zn на сырье). Снижение показателя преломления служит косвенным показателем повышения соотношения Н/С в образцах, что может свидетельствовать о наличии реакций гидрирования ароматических углеводородов. Также стоит отметить снижение выхода газа (с 3,3 до 2,4% мас. в опытах с Ni, и с 3,3 до 2,6% мас. в опытах с Zn) и бензиновой фракции (с 2,1 до 1,8% мас. в опытах с Ni, и с 2,1 до 1,7% мас. в опытах с Zn) при увеличении выхода фракции 180-350°С (с 17,8 до 27,5% мас. в опытах с Ni, и с 17,8 до 21,9% мас. в опытах с Zn).

В Таблице 3.3 приведены результаты гидрокаталитической переработки мазута атмосферной перегонки при оптимальных концентрациях и аналогичных режимных параметрах.

Таблица 3.3 – Показатели процесса гидрокаталитической переработки мазута атмосферной перегонки, синтезированного *in situ* ($T = 440^{\circ}\text{C}$, $P = 6 \text{ МПа}$, $V = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нл/л}$)

Показатели	Исходное сырье	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля	2-этилгексаноат цинка
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	-	0	0,1	0,15
Газ и потери, % мас.	-	4,7	2,7	4,0
Гидрогенизат, % мас.	-	92,8	97,0	94,2
Отложения на неподвижном слое, % мас.	-	2,5	0,3	1,8
Фракция н.к.-250°C, % мас.	-	10,9	17,0	14,2
Фракция 250-350°C, % мас.	4,3	22,6	28,2	25,7
Фракция 350-450°C, % мас.	47,7	22,4	25,5	22,4
Фракция 450+°C, % мас.	48,0	36,9	26,3	31,9
Степень обессеривания, %	-	29,3	59,4	38,3
Конверсия фракции 450+°C, % мас.	-	23,0	45,2	33,5
Конверсия фракции 350+°C, % мас.	-	38,0	45,9	43,3
Свойства жидких продуктов				
Содержание серы, % мас.	2,79	1,98	1,13	1,72
Плотность, кг/м ³	954,1	915,9	890,2	902,6

Как видно из приведенных результатов, при добавлении прекурсоров наноразмерных катализаторов показано существенное ускорение реакции – понижается выход газа (с 4,7 до 2,7% мас. в опытах с Ni, и с 4,7 до 4,0% мас. в опытах с Zn), значительно сокращается отложение остатка на неподвижном слое (с 2,5 до 0,3% мас. в опытах с Ni, и с 2,5 до 1,8% мас. в опытах с Zn) и понижается выход фракции 450+°C (с 36,9 до 26,3% мас. в опытах с Ni, и с 36,9 до 31,9% мас. в опытах с Zn), повышается выход фракции н.к.-250°C (с 10,9 до 17,0% мас. в опытах с Ni, и с 10,9 до 14,2% мас. в опытах с Zn) и

фракции 250-450°C (с 45,0 до 53,7% мас. в опытах с Ni, и с 45,0 до 48,1% мас. в опытах с Zn). Присутствие нанокатализаторов сопровождается повышением степени обессеривания (с 29,3 до 59,4% мас. в опытах с Ni, и с 29,3 до 38,3% мас. в опытах с Zn).

В случаях обоих катализаторов наблюдается снижение плотности. В опытах с добавлением никеля плотность снижается с 915,9 до 890,2 кг/м³, а в опытах с добавлением цинка плотность снижается с 915,9 до 902,6 кг/м³.

При сравнении двух мазутов с разным содержанием металлов, было обнаружено, что мазут атмосферной перегонки, который содержит большее количество металлов чем мазут газового конденсата, подвергается более глубокой конверсии и обессериванию. Было проведено сравнение результатов гидропереработки без катализатора двух образцов мазутов с различным содержанием металлов (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Показатели процесса гидропереработки мазутов в зависимости от содержания металлов в сырье (Условия: T = 440°C, P = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	Мазут атмосферной перегонки		Мазут газового конденсата	
	Исходное сырье	Гидропереработка мазута атмосферной перегонки	Исходное сырье	Гидропереработка мазута газового конденсата
1	2	3	4	5
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	-	0	-	0
Газ и потери, % мас.	-	4,7	-	3,3
Фракция н.к.-350°C, % мас.	4,3	33,5	0,3	17,8
Фракция 350+°C, % мас.	95,7	59,3	99,7	75,8
Фракция 350-450°C	47,7	22,4	61,9	51,4
Фракция 450+°C	48,0	36,9	37,8	24,4
Содержание серы, %	2,79	1,98	3,87	2,97
Степень обессеривания, %	-	29,3	-	23,2

Продолжение Таблицы 3.4

Показатели	Мазут атмосферной перегонки		Мазут газового конденсата	
	Исходное сырье	Гидропереработка мазута атмосферной перегонки	Исходное сырье	Гидропереработка мазута газового конденсата
1	2	3	4	5
Конверсия фракции 350+, %	-	38,0	-	24,2
Содержание металлов, ppm:				
- железо		173		3
- свинец		13		2
- никель	-	23	-	0
- марганец		0		0
- ванадий		61		1
- цинк		0		0

При сравнении двух образцов с различным содержанием металлов, было обнаружено, что мазут атмосферной перегонки, который содержит большее количество металлов чем мазут газового конденсата, подвергается более глубокой конверсии (выход газа и фракции н.к.-350°C при гидропереработке мазута атмосферной перегонки составляет, соответственно, 4,7 и 33,5% мас., для мазута газового конденсата, соответственно, 3,3 и 17,8% мас.) и обессериванию (степень обессеривания при гидропереработке мазута атмосферной переработки составляет 29,3%, для мазута газового конденсата 23,2%), что может говорить о том, что атомы металлов, которые содержатся в сырье могут проявлять каталитическую активность.

3.2.2 Влияние температуры

Выбираемый температурный режим в гидрокаталитических процессах с добавлением наноразмерных каталитических систем зависит от содержания полициклических ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых

веществ и гетероатомных соединений. Процесс гидрокрекинга в присутствии наноразмерных каталитических систем можно рассматривать как сочетание реакций термического крекинга молекул исходного сырья и реакциями гидрирования образуемых при термическом разложении радикальных фрагментов.

При более высоких температурах процесса возрастают скорости разложения и увеличивается количество радикалов в реакционной зоне. При определенных значениях температур концентрация радикалов может стать настолько большой, что начинают протекать реакции полимеризации и поликонденсации радикалов с образованием продуктов уплотнения. Поэтому очень важно определить оптимальные температурные режимы процесса.

Эксперименты по исследованию влияния температуры процесса гидрокрекинга на материальный баланс и качество продуктов проводили в интервале температур 410-450°C, при давлении 6 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл/л. В качестве сырья взяли мазут газового конденсата. Результаты исследований приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Показатели процесса гидроконверсии мазута газового конденсата в зависимости от температуры процесса (P = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	2-этилгексаноат никеля					2-этилгексаноат цинка				
	410	420	430	440	450	410	420	430	440	450
Температура процесса, °С	410	420	430	440	450	410	420	430	440	450
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0,1					0,15				
Газ и потери, % мас.	1,3	1,7	2,1	2,4	3,1	1,2	1,7	2,2	2,6	3,2
Отложения на неподвижном слое, % мас.	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	0,2	Менее 0,1	Менее 0,1	0,4	0,7	0,9
Гидрогенизат, % мас.	98,7	98,3	97,9	97,6	96,7	98,8	98,3	97,4	96,7	95,9
Фракция н.к.-180°С	1,1	1,2	1,6	1,8	2,3	1,1	1,3	1,4	1,9	2,2
Фракция 180-350°С	20,3	21,6	23,9	27,5	27,3	18,7	19,6	20,1	21,2	23,1
Фракция 350°С+	77,3	75,5	72,4	68,3	67,1	79,0	77,5	75,9	73,6	70,6
Конверсия сырья, % мас.	22,6	24,5	27,6	31,7	32,9	21,0	22,5	24,1	26,4	29,4
Степень обессеривания, %	33,1	36,6	41,5	48,4	50,3	26,8	31,5	33,6	39,9	40,7
Свойства жидких продуктов										
Содержание серы, % мас.	2,59	2,45	2,26	2,0	1,92	2,73	2,63	2,57	2,33	2,22
Плотность, кг/м ³	905,3	901,7	891,6	880,1	883,7	911,2	906,4	901,3	895,1	889,5
Показатель преломления	1,5133	1,5124	1,5105	1,5072	1,5084	1,5165	1,515	1,5146	1,5132	1,5127

С увеличением температуры наблюдается повышение выхода газа, светлых фракций (при увеличении температуры с 410 до 450°C с 1,3 до 3,1% мас. в опытах с никелем, с 1,2 до 3,2% мас. в опытах с цинком), повышение конверсии сырья (с 22,6 до 32,9% мас. в опытах с никелем, с 21,0 до 29,4% мас. в опытах с цинком) (Рисунки 3.5, 3.6), что может свидетельствовать о большей роли реакций термического крекинга. При низких температурах скорость реакций термического разложения сырья снижается.

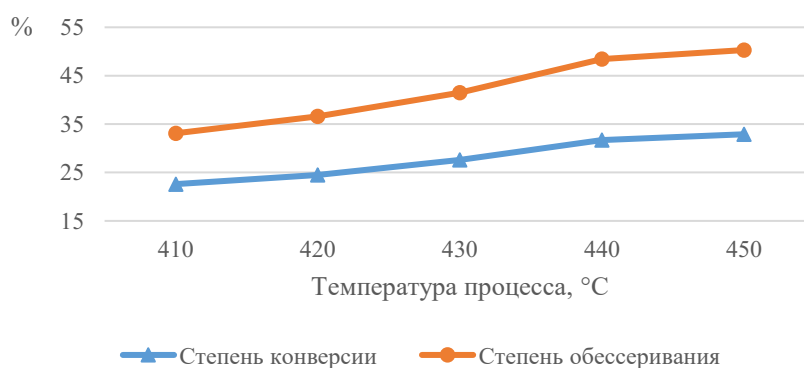


Рисунок 3.5 – Влияние температуры процесса гидрокрекинга на степень конверсии сырья и степень обессеривания гидрогенизата (прекурсор – 2-этилгексаноат никеля, сырье – мазут газового конденсата)

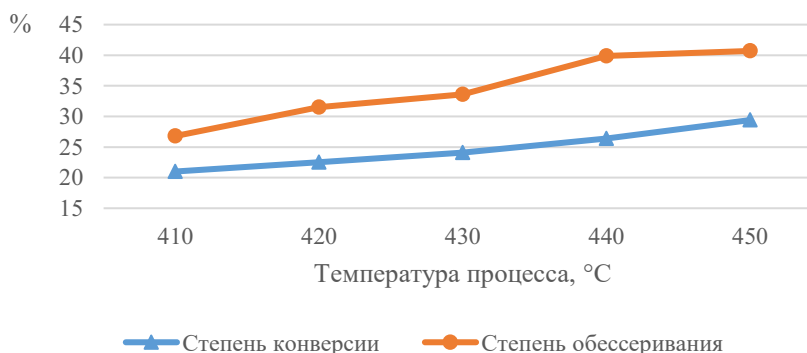


Рисунок 3.6 – Влияние температуры процесса гидрокрекинга на степень конверсии сырья и степень обессеривания гидрогенизата (прекурсор – 2-этилгексаноат цинка, сырье – мазут газового конденсата)

С увеличением температуры процесса повышается выход светлых фракций, следствием чего является понижение плотности и содержания серы в гидрогенизате (Рисунок 3.7).

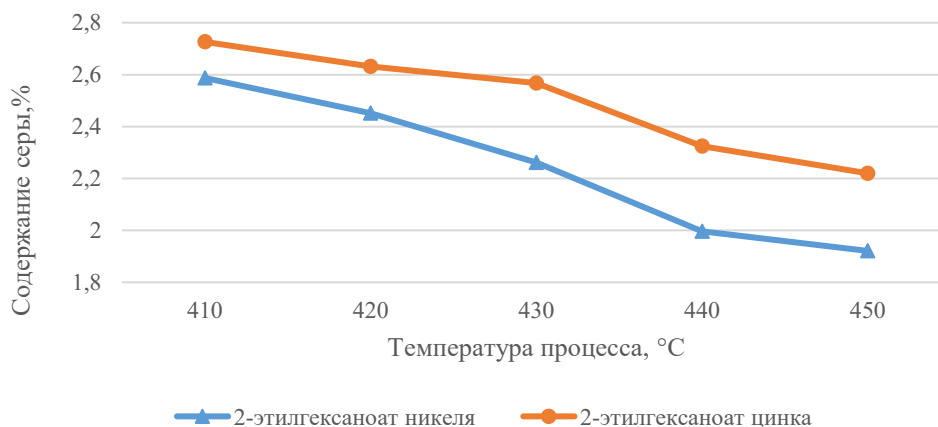


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от температуры процесса гидрокрекинга (сырьё – мазут газового конденсата)

Дальнейшее повышение температуры выше 450°C не является целесообразным из-за возрастающих при этой температуре реакций уплотнения. При повышении температуры до 440°C возрастает степень конверсии, степень обессеривания, повышается качество гидрогенизата. Повышение температуры выше 440°C приводит к ухудшению качества гидрогенизатов.

3.2.3 Влияние давления водорода

Водород в гидрокаталитических процессах способствует стабилизации продуктов расщепления и получению жидких продуктов высокого качества. Подача водорода снижает скорость реакций коксообразования. Коксуемость сырья зависит от содержания асфальтенов. Поэтому переработку сырья с

высоким содержанием асфальтенов проводят при высоких давлениях водорода.

Анализируя литературные данные по экспериментам и учитывая то, что в качестве сырья были выбраны мазуты, было принято решение рассматривать диапазон давлений водорода от 5 до 7 МПа.

Эксперименты по исследованию влияния давления водорода на материальный баланс и качество продуктов процесса гидрокрекинга мазута газового конденсата проводили при температуре 440°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл/л. Результаты исследований приведены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Показатели процесса гидроконверсии мазута газового конденсата в зависимости от давления процесса (Т = 440°С, V = 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л)

Показатели	2-этилгексаноат никеля					2-этилгексаноат цинка				
	5	5,5	6	6,5	7	5	5,5	6	6,5	7
Давление процесса, МПа	5	5,5	6	6,5	7	5	5,5	6	6,5	7
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0,1					0,15				
Газ и потери, % мас.	2,6	2,6	2,4	2,2	2,2	2,8	2,9	2,6	2,3	2,2
Отложения на неподвижном слое, % мас.	0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6
Гидрогенизат, % мас.	97,3	97,4	97,6	97,8	97,8	96,4	96,3	96,7	97,0	97,2
Фракция н.к.-180°С	2,0	1,9	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9	1,8	1,7
Фракция 180-350°С	24,9	25,7	27,5	27,0	26,4	20,7	21,0	21,2	21,4	21,8
Фракция 350°С+	70,4	69,8	68,3	68,9	69,5	73,9	73,5	73,6	73,8	73,7
Конверсия сырья, % мас.	29,6	30,2	31,7	31,1	30,5	26,1	26,5	26,4	26,2	26,3
Степень обессеривания, %	44,1	45,5	48,4	48,1	47,9	35,8	38,2	39,9	40,6	41,6
Свойства жидких продуктов										
Содержание серы, % мас.	2,16	2,11	2,0	2,01	2,02	2,48	2,39	2,33	2,3	2,26
Плотность, кг/м ³	888,1	884,6	880,1	881,5	882,3	906,4	901,2	895,1	894,9	892,2
Показатель преломления	1,5103	1,5087	1,5072	1,5074	1,5075	1,5161	1,5145	1,5132	1,5135	1,5133

При повышении давления водорода с 5 до 7 МПа наблюдается понижение содержания серы (с 2,16 до 2,02% мас. в опытах с никелем и с 2,48 до 2,26% мас. в опытах с цинком) (Рисунок 3.8) и улучшение физико-химических свойств продуктов (понижение плотности с 888,1 до 882,3 кг/м³ в опытах с никелем, с 906,4 до 892,2 кг/м³ в опытах с цинком и показателя преломления с 1,5103 до 1,5075 в опытах с никелем, с 1,5161 до 1,5133 в опытах с цинком). С увеличением давления водорода повышается конверсия сырья (с 29,6 до 30,5% мас. в опытах с никелем и с 26,1 до 26,3% мас. в опытах с цинком) (Рисунок 3.9).

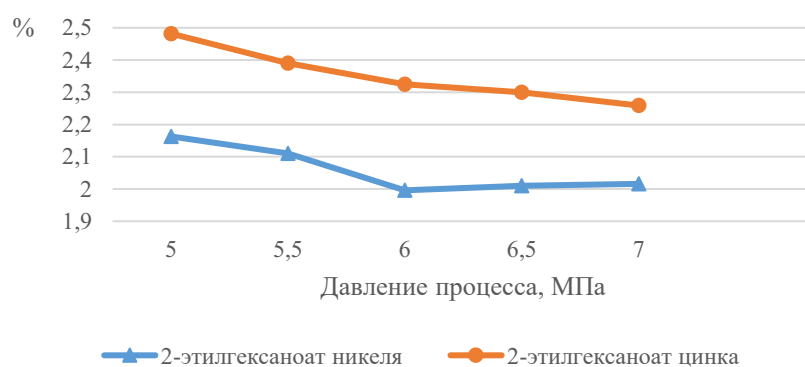


Рисунок 3.8 – Влияние давления водорода на содержание серы в гидрогенизате (сырье – мазут газового конденсата)

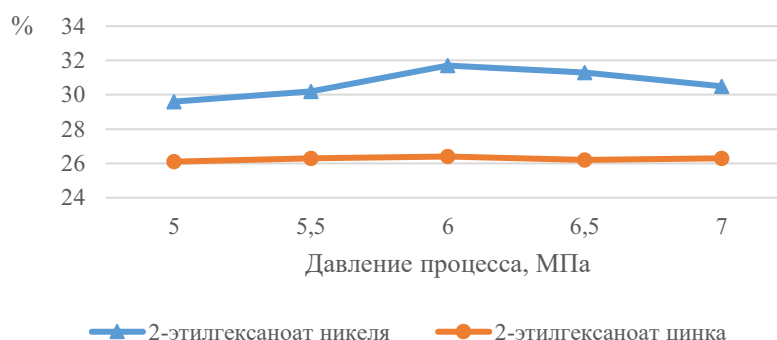


Рисунок 3.9 – Влияние давления водорода на степень конверсии сырья (сырье – мазут газового конденсата)

Наибольшие изменения в степени конверсии, обессеривании и качестве нефтепродуктов наблюдается при повышении давления с 5 до 6 МПа. Повышение давления выше 6 МПа не дает существенного изменения в конверсии сырья, степени обессеривания. Поэтому повышение давления выше 6 МПа является не целесообразным.

3.2.4 Влияние объемной скорости подачи сырья

Эксперименты по исследованию влияния объемной скорости подачи сырья в диапазоне от 0,5 до 2 ч⁻¹ на материальный баланс и качество продуктов процесса гидрокрекинга мазута газового конденсата проводили при давлении 6 МПа, температуре 440°С, кратности циркуляции водорода 1000 нл/л. Результаты исследований приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Материальный баланс и свойства продуктов процесса гидроконверсии мазута газового конденсата в зависимости от объемной скорости подачи сырья (P = 6 МПа, T = 440°C, H₂/сырье = 1000 нл/л,)

Показатели	2-этилгексаноат никеля					2-этилгексаноат цинка				
	0,5	1	1,25	1,5	2	0,5	1	1,25	1,5	2
Объемная скорость, ч ⁻¹	0,5	1	1,25	1,5	2	0,5	1	1,25	1,5	2
Концентрация катализатора по металлу, % мас.	0,1					0,15				
Газ и потери, % мас.	2,7	2,4	2,1	1,9	1,3	3,2	2,6	2,3	2,1	1,7
Отложения на неподвижном слое, % мас.	0,2	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	Менее 0,1	0,9	0,7	0,7	0,5	0,4
Гидрогенизат, % мас.	97,1	97,6	97,9	98,1	98,7	95,9	96,7	97,0	97,9	98,4
Фракция н.к.-180°C	2,1	1,8	1,4	1,3	1,1	2,3	1,9	1,5	1,2	1,0
Фракция 180-350°C	30,3	27,5	24,6	22,4	19,4	24,6	21,2	19,4	17,7	15,7
Фракция 350°C+	64,7	68,3	71,9	74,4	78,2	69,0	73,6	76,1	79,0	81,7
Конверсия сырья, % мас.	35,3	31,7	28,1	25,6	21,8	31,0	26,4	23,9	21,0	18,3
Степень обессеривания, %	47,0	48,4	43,7	39,0	34,3	43,2	39,9	38,2	37,3	28,5
Свойства жидких продуктов										
Содержание серы, % мас.	2,05	2,0	2,18	2,36	2,54	2,2	2,33	2,39	2,42	2,76
Плотность, кг/м ³	891,3	880,1	885,2	893,3	904,6	898,4	895,1	897,6	899,7	909,4
Показатель преломления	1,5112	1,5072	1,5087	1,5123	1,5141	1,5144	1,5132	1,514	1,5147	1,5169

Результаты проведенных исследований показали, что при снижении времени пребывания сырья в реакторе, то есть увеличении объемной скорости сырья с 0,5 до 2 ч⁻¹ происходит снижение конверсии сырья (с 35,3 до 21,8% мас. в опытах с никелем и с 31,0 до 18,3% в опытах с цинком) (Рисунок 3.10) и степени обессеривания (с 47,0 до 34,3% мас. в опытах с никелем и с 43,2 до 28,5% в опытах с цинком) (Рисунки 3.11 и 3.12).

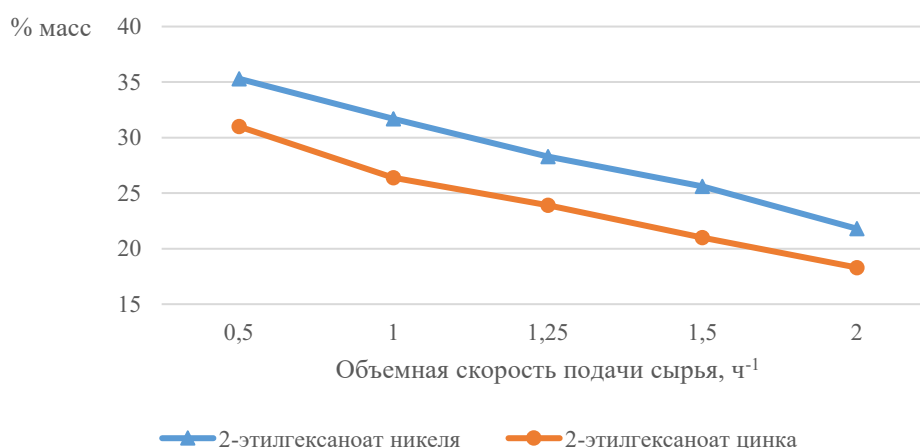


Рисунок 3.10 – Зависимость степени конверсии сырья от объемной скорости подачи сырья (сырье – мазут газового конденсата)

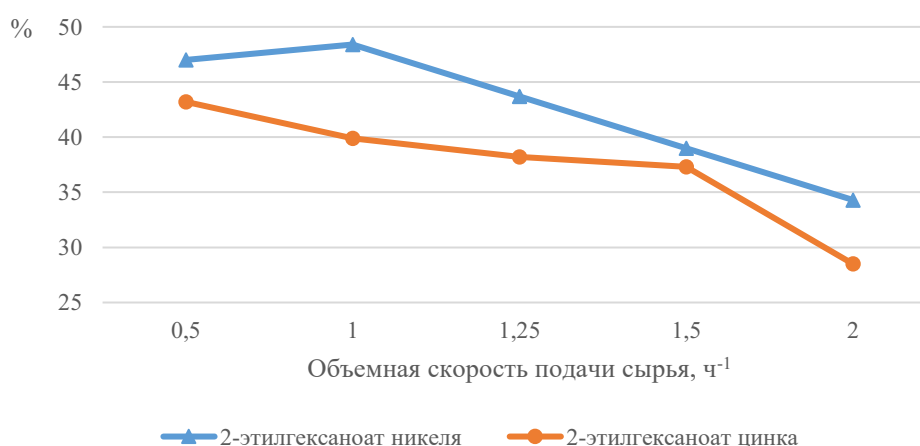


Рисунок 3.11 – Зависимость степени обессеривания гидрогенизата от объемной скорости подачи сырья (сырье – мазут газового конденсата)

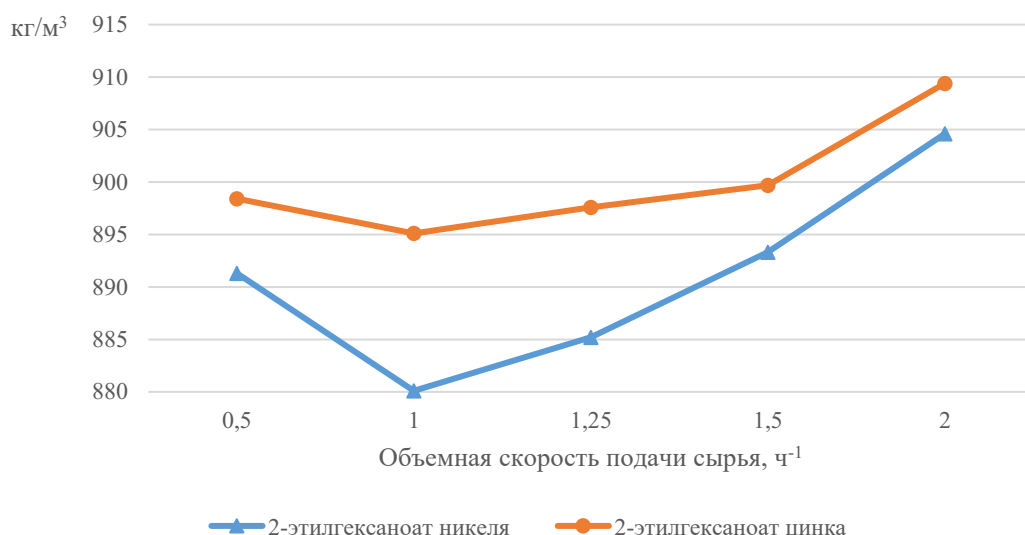


Рисунок 3.12 – Зависимость плотности гидрогенизата от объемной скорости подачи сырья (сырье – мазут газового конденсата)

Более высокая объемная скорость подачи сырья применяется в случае использования сырья высокой коксуемости для предотвращения закоксовывания сырья внутри реакционной зоны. Исследуемое сырье не обладает повышенным содержанием асфальтенов и высокой коксуемостью и необходима более высокая конверсия, с другой стороны при объемной скорости подачи сырья ниже 1,0 ч⁻¹, ухудшается качество гидрогенизата. Поэтому за оптимальную объемную скорость подачи сырья можно принять значение 1,0 ч⁻¹.

3.2.5 Влияние способа синтеза каталитической системы

Были проведены сравнения способов синтеза каталитической системы. В предыдущих экспериментах синтез каталитической системы проводился непосредственно в реакционной зоне, добавлением прекурсора катализатора в сырье. Поэтому были синтезированы и опробованы в процессах гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата каталитические системы *ex situ*. В Таблице 3.8 и Рисунке 3.13 приведены

результаты гидрокрекинга мазута газового конденсата в присутствии синтезированных *in situ* и *ex situ* наноразмерных катализаторов.

Таблица 3.8 – Показатели процесса гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в присутствии катализаторов, синтезируемых *in situ* и *ex situ* (Т = 440°C, Р = 6 МПа, V = 1 ч⁻¹, Н₂/сырье = 1000 нл/л, количество катализатора – 0,1% мас. на сырье для Ni или 0,15% мас. для Zn)

Показатели	Исходное сырье	2-этилгексаноат никеля			2-этилгексаноат цинка		
		без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>	без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
Способ синтеза катализатора	-	без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>	без катализатора	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
Газ и потери, % мас.	-	3,3	2,4	2,0	3,3	2,6	2,4
Гидрогенизат, % мас.	-	95,7	97,6	98,0	95,7	96,7	97,0
Отложения на неподвижном слое, % мас.	-	1,0	менее 0,1	менее 0,1	1,0	0,7	0,6
Фракция н.к.-180°C, % мас.	-	2,1	1,8	1,6	2,1	1,9	1,9
Фракция 180-350°C, % мас.	0,3	17,8	27,5	31,8	17,8	21,2	22,0
Фракция 350+°C, % мас.	99,7	75,8	68,3	64,6	75,8	73,6	73,1
Фракция 350-450°C	61,9	51,4	47	45,1	51,4	50,7	50,6
Фракция 450+°C	37,8	24,4	21,3	19,5	24,4	22,9	22,5
Конверсия фракции 450+°C, % мас.	-	35,4	43,7	48,4	35,4	39,4	40,5
Конверсия фракции 350+°C, % мас.	-	24,2	31,7	35,4	24,2	27,4	36,9
Степень обессеривания, %	-	23,2	48,4	52,5	23,2	39,9	40,1
Свойства жидких продуктов							
Содержание серы, % мас.	3,87	2,97	1,99	1,84	2,97	2,33	2,32
Плотность, кг/м ³	937	910,3	880,1	873,3	910,3	895,1	894,4
Показатель преломления	-	1,5161	1,507	1,5026	1,5161	1,5132	1,513

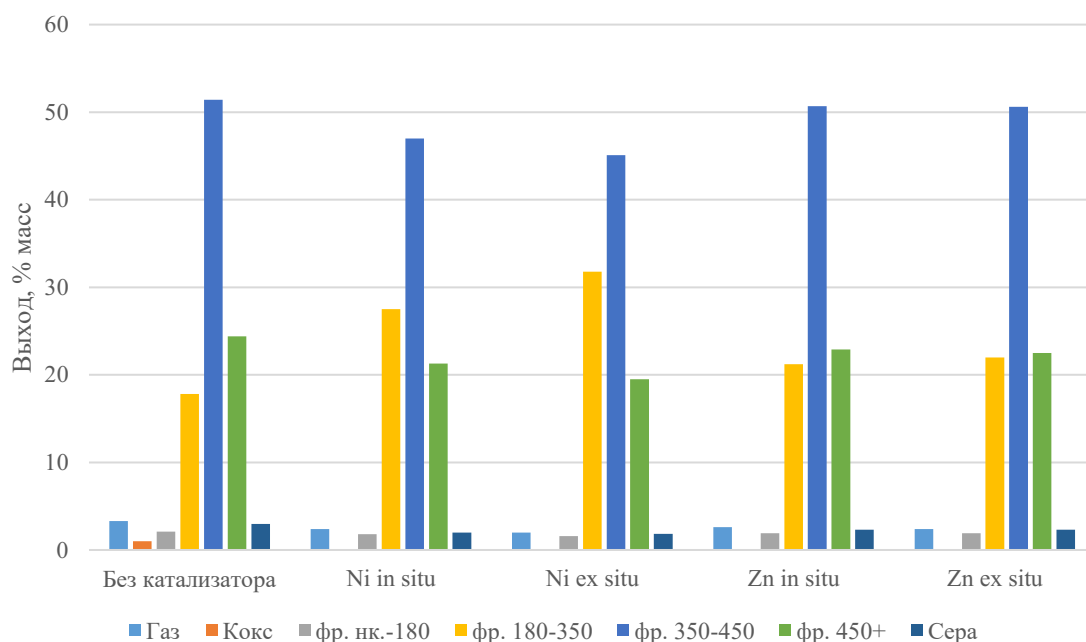


Рисунок 3.13 – Влияние способа синтеза наноразмерной каталитической системы на выход продуктов гидрокрекинга и содержание серы в гидрогенизатах (сырье – мазут газового конденсата)

Как видно из результатов, синтез каталитической системы, за пределами реакционной зоны *ex situ* из 2-этилгексаноата никеля, позволяет повысить (по сравнению со способом синтеза в реакционной зоне *in situ*) выход фракции 180-350°C (на 4,3% масс.), повысить конверсию фракции 450+°C (на 4,7% масс.) и конверсию фракции 350+°C (на 3,7% масс.). Также повышается степень обессеривания сырья (на 4,1% масс.), понижается плотность (с 880,1 до 873,3 кг/м³) и показатель преломления гидрогенизата (с 1,5072 до 1,5026). В опытах с использованием 2-этилгексаноата никеля отложений на неподвижном слое практически не наблюдается при любом способе синтеза. Способ синтеза частиц цинка никак не повлиял на результат.

3.3 Исследование продуктов процессов

Большая часть каталитически активных частиц концентрируется в высококипящих остатках процесса [172]. Из-за высокого содержания металлов в остатках таких процессов их вторичная переработка ограничена. Поэтому необходим поиск способов извлечения каталитически активных частиц или способов переработки остатков процессов. В Таблицах 3.9, 3.10 приведены результаты исследования физико-химических свойств остатков процессов термической деструкции и гидрокрекинга.

Таблица 3.9 – Физико-химические свойства остатка термической деструкции мазута газового конденсата

Показатель	Фактическое значение		
	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля	2-этилгексаноат цинка
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1015	1033	1020
Зольность, %, не более	0,19	0,26	0,27
Содержание общей серы, % мас.	5,21	4,89	5,18
Коксуемость, % мас.	4,5	6,8	5,0

Таблица 3.10 – Физико-химические свойства остатков гидрокрекинга мазута атмосферной перегонки

Показатель	Фактическое значение		
	Без катализатора	2-этилгексаноат никеля	2-этилгексаноат цинка
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1109	1023	1095
Зольность, %, не более	0,28	0,36	0,39
Содержание общей серы, % мас.	2,93	2,12	2,74
Коксуемость, % мас.	19,3	12,8	17,4

Для проанализированных остатков термической деструкции наблюдается повышение плотности и коксуемости в образцах, которые содержат каталитически активные частицы, причем наибольшая плотность наблюдается в образце, в котором присутствуют частицы никеля. В образце с содержанием частиц никеля наименьшее содержание серы.

Анализ остатков (фракции 450°C) гидрокрекинга показал, что образцы с каталитически активными наночастицами отличаются меньшей плотностью (1023 кг/м^3 у остатка с никелем, 1095 кг/м^3 у остатка с цинком и 1109 кг/м^3 у остатка без катализатора), содержанием серы (2,12% мас. в образце с никелем, 2,74% мас. в образце с цинком и 2,93% мас. в образце без катализатора) и коксуемостью (12,8% мас. у остатка с никелем, 17,4% мас. у остатка с цинком и 19,3% мас. у остатка без катализатора). Наибольшие различия имеют остатки содержащие частицы никеля.

Анализ физико-химических свойств остатков показывает, что указанные остатки могут быть применены в качестве коксующих добавок. Проведенные исследования [173] показали, что наноразмерные частицы, получаемые из 2-этилгексаноатов сохраняют каталитическую активность при рецикле остатка. Активность сохранялась даже при пятикратной рециркуляции. При рециркуляции остатков в термокаталитических процессах наблюдался незначительный спад выхода жидких продуктов (дистиллята) до 30% мас. при первой рециркуляции остатка. Выход остатка понижался, а выход газа повышался с 5% до 20% мас.

Проведенные исследования жидких продуктов (дистиллятов) термокаталитической деструкции мазутов на углеводородный состав методом хромато-масс-спектрометрии [174] показали, что добавление 2-этилгексаноата никеля к мазуту приводит к повышению выхода циклоалканов на 1,9%, алкенов на 0,6%, циклоалкенов на 0,7%, незначительному понижению выхода алкилинданов и алкилтетралинов на 0,8% и алкилнафталинов на 0,9%. Добавление 2-этилгексаноата цинка приводит к снижению выхода алканов на 11,8%, алкенилбензолов на 0,7%,

алкилинданов и алкилтетралинов на 3,9%, алкилнафталинов на 3,25%, повышению выхода алкенов на 6,2%, циклоалканов на 3,6%, алкилбензолов на 4,3% и циклоалкенов на 2,4%.

Были проведены исследования структурно-групповых составов гидрогенизатов гидрокрекинга вакуумного газойля методом газовой хромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами [175]. Добавление 2-этилгексаноата цинка приводит к повышению содержания в гидрогенизате алканов на 12,4%, алкилбензолов на 2,5%, алкенилбензолов на 0,5%, алкилинданов и алкилтетралинов на 2% и снижению общего содержания ароматических углеводородов на 6,5%.

Вывод по главе 3

1. Показано, что добавление 2-этилгексаноата никеля цинка, позволяет повысить выход жидких продуктов и снизить выход остатка процесса. Прекурсор нанокатализатора – 2-этилгексаноат никеля показал большую эффективность.

2. Установлено влияние наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в углеводородном сырье, на процессы гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в проточном режиме. Добавление как 2-этилгексаноата никеля, так и 2-этилгексаноата цинка к сырью приводит к повышению выхода фракций н.к.-250°C, 250-450°C, снижению выхода газа остаточной фракции 450+°C и отложений остатка на неподвижном слое. У гидрогенизатов понижается содержание серы и плотность. Прекурсор наноразмерного катализатора 2-этилгексаноат никеля показал большую эффективность чем 2-этилгексаноат цинка (конверсия остатка 450+°C и степень обессеривания гидрогенизата в экспериментах в присутствии Ni – 45,2% и 59,4% соответственно, в экспериментах с добавлением Zn – 33,5% и 38,3% соответственно).

3. Определены оптимальные концентрации катализаторов и оптимальные параметры процесса гидропереработки сырья. Показано, что добавление 0,1% мас. Ni позволяет повысить степень конверсии сырья на 7,5% мас. и степень обессеривания сырья на 25,2% мас. Добавление 0,15% мас. Zn позволяет повысить степень конверсии сырья на 2,2% мас. и степень обессеривания сырья на 16,7% мас. Исходя из результатов экспериментов за оптимальные приняты следующие параметры процесса гидропереработки мазута газового конденсата: температура 440°C, давления 6 МПа, скорости подачи сырья 1,0 с⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл³/л.

4. Наноразмерная каталитическая система, приготовленная вне реакционной зоны *ex situ* показала большую эффективность при гидропереработке исследуемого сырья, чем каталитическая система, полученная при непосредственном вводе в реакционную зону *in situ*. Степень конверсии в опытах с использованием никеля, синтезированного *ex situ* повысилась по сравнению с опытом *in situ* на 3,7%, а степень обессеривания повысилась на 4,1%. Плотность гидрогенизата снижается с 910,3 до 880,1 кг/м³.

5. Установлено, что образец сырья, содержащий большее количество металлов, подвергается более глубокой конверсии и обессериванию в гидрокаталитических процессах, чем сырье с более низким содержанием металлов. Что, вероятно, объясняется протеканием процесса автокатализа.

6. Исследованы фракции 450+°С гидрогенизатов гидрокрекинга. Остатки с каталитически активными наночастицами имеют более низкую плотность, содержание серы и коксуемость. Наибольшие различия имеют остатки содержащие частицы никеля. Остатки процессов, в которых концентрируются каталитически активные частицы, могут быть применены в качестве коксующих добавок.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕКУРСОРА НАНОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В связи с поручением Правительства РФ от 20.09.2021 «О решениях по итогам стратегической сессии «Адаптация России к глобальному энергопереходу», в экономике страны намечается тенденция к уменьшению потребления углеводородных топлив и повышению доли альтернативных источников энергии. К наиболее перспективным альтернативным видам топлива относится водород. Водород обладает высокой теплотой сгорания и имеет нулевые выбросы, т.е. продуктом сгорания водорода является только вода.

4.1 Процесс термокаталитического разложения легких углеводородов в присутствии каталитической системы, синтезированного из металлоорганической соли никеля

На основе литературных данных [147-151, 153-163] был проведен ряд экспериментов по вовлечению металлоорганических систем в термокаталитическое разложение горючего природного газа (Таблица 4.1), газовой смеси (пропан, бутан и изобутан) (Таблица 4.2), н-гексана химически чистого по ТУ 2631-158-44493179-13, ц-гексана химически чистого по ТУ 2631-204-44493179-2016, по механизму «карбидного цикла» с целью получения «бирюзового водорода».

Таблица 4.1 – Состав горючего природного газа, используемого в качестве сырья в процессе термokatалитического разложения горючего природного газа

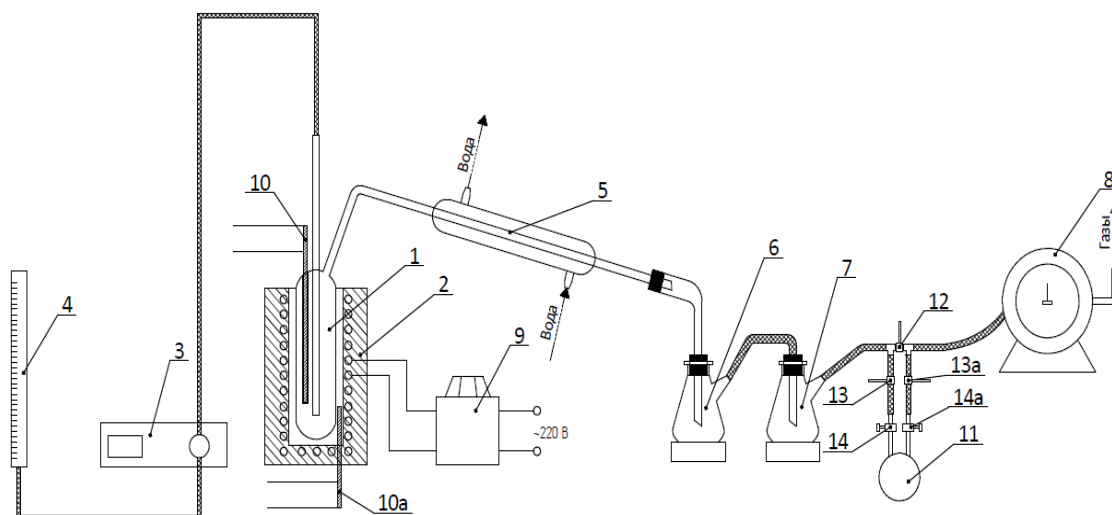
Наименование компонента	Содержание в газе	
	% об.	% мас.
Метан	94,9	89,6
Этан	3,0	5,3
Пропан	0,9	2,4
Изобутан	0,1	0,5
Н-бутан	0,1	0,5
Изопентан	0,02	0,1
Н-пентан	0,02	0,1
Н-гексан	0,01	0,1
Диоксид углерода	0,3	1,0
Азот и кислород	0,6	0,7

Таблица 4.2 – Состав газовой смеси (пропан, бутан и изобутан), используемого в качестве сырья в процессе термokatалитического разложения

Наименование компонента	Содержание в исходном газе	
	% об.	% мас.
Метан	-	-
Этан	-	-
Пропан	27,4	22,3
Изобутан	43,3	46,4
Н-бутан	29,3	31,4

Суть механизма «карбидного цикла» заключается в следующем: углеводороды, при контакте с поверхностью (гранью) частицы металла, адсорбируются и распадаются, образуя карбидоподобные соединения и водородсодержащий газ. Атомы углерода поглощаются частицей металла и диффузионным переносом выделяются на другой поверхности (границы) частицы металла в виде отдельной углеродной фазы [163].

Предложена установка и методика проведения процесса разложения углеводородов (Рисунок 4.1). Процесс проводили при температуре 500°C, атмосферном давлении. Катализатор процесса синтезировался *in situ*. В качестве прекурсора катализатора использовали металлоорганическую соль на основе никеля. Масса катализатора составляла 0,01 г по Ni. Данные условия были выбраны и опробованы как оптимальные в силу образования водорода и максимально чистого углеродного материала. Структуру полученного углеродного материала исследовали атомно-силовой микроскопией и сканирующей электронной микроскопией. Состав газа анализировали на газовом хроматографе ХРОМАТЭК-Кристалл.



- 1 – реактор; 2 – печь; 3 – насос; 4 – сырьевая бюретка; 5 – холодильник;
 6 – колба приемная; 7 – колба промежуточная; 8 – газовые часы; 9 – ЛАТР;
 10, 10а – термопары; 11 – пикнометр; 12 – зажим средний;
 13, 13а – зажимы крайние; 14, 14а – краны пикнометра

Рисунок 4.1 – Схема лабораторной установки получения углеродных материалов

Прекурсор катализатора в заданном количестве вводят в предварительно взвешенный реактор 1. Сырье заливают в сырьевую бюретку 4. Реактор располагается внутри печи 2. Напряжение для нагрева устанавливается при помощи ЛАТРа 9, а температура регулируется при помощи измерителей-регуляторов к которым подсоединены две термопары 10, 10а которые устанавливаются в печь и реактор. На измерителях регуляторах устанавливаются необходимые температурные значения процесса. После того, как реактор нагреется до заданной температуры, включают подачу сырья через насос 3. При подаче газа в качестве сырья, насос 3 и сырьевая бюретка 4 не используются. Сырье поступает в реактор, где при взаимодействии с катализатором происходят реакции образования водородсодержащего газа и углеродного материала. Смесь газа и непрореагировавшего сырья после реактора проходит через холодильник 5, в котором непрореагировавшее сырье конденсируется и отбирается в предварительно взвешенные приемные колбы 6, 7. Несконденсировавшиеся газы направляются на газовые часы 8 и далее сбрасываются в атмосферу, при необходимости их анализа, накапливаются в газовом мешке. Плотность газа определяли газовым пикнометром 11.

После того, как выход газа прекращается, подачу сырья останавливают и отключают нагрев печи. По изменению массы приемных колб определяют выход жидкого продукта, после чего его подвергают анализу на хроматографе. Фиксируют показания газового счетчика, и по плотности газа, определенного пикнометром, определяют выход газа. Анализ газа проводят на хроматографе, путем отбора газа из линии отвода или из пикнометра. После остывания, реактор с углеродным материалом взвешивают, определяют изменение массы и разгружают.

В результате получены следующие материальные балансы процесса термокаталитического разложения горючего природного газа, н-гексана, ц-гексана и смеси пропана, бутана и изобутана (Таблицы 4.3-4.6 соответственно).

Таблица 4.3 – Материальный баланс процесса термокаталитического разложения горючего природного газа за один проход (температура процесса – 500 °С, расход сырья – 63 л/ч, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	91,7
В том числе:	
Метан	83,0
Этан	3,7
Пропан	2,5
Изобутан	0,4
Н-бутан	0,2
Водород	1,9
Углеродный материал	8,3

Таблица 4.4 – Материальный баланс процесса термокаталитического разложения н-гексана за один проход (температура процесса – 500 °С, расход сырья – 100 мл/ч, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	32,6
Из них:	
Метан	15,5
Этан	0,5
Пропан	1,0
Циклогексан	0,2
Н-гексан	12,3
Бензол	0,5
Водород	2,6
Жидкий продукт	61,6
Углеродный материал	5,7

Таблица 4.5 – Материальный баланс процесса термokatалитического разложения ц-гексана за один проход (температура процесса – 500 °С, расход сырья – 100 мл/ч, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	32,7
Из них:	
Метан	6,1
Этан	0
Пропан	0,4
Циклогексан	14,0
Бензол	0,7
Водород	11,5
Жидкий продукт	61,6
Углеродный материал	5,7

Таблица 4.6 – Материальный баланс процесса термokatалитического разложения смеси пропана, бутана и изобутана за один проход (температура процесса – 500 °С, содержание Ni – 0,1 г)

Взято	% мас.
Сырье	100
Получено	
Газ	88,4
Из них:	
Метан	0,8
Этан	0
Пропан	19,3
Изобутан	37,4
Бутан	27,2
Водород	3,7
Углеродный материал	11,6

Наибольший выход углеродного материала наблюдается при использовании газового сырья, причем наибольший выход углеродного материала наблюдается при использовании более высокомолекулярного газа. Более низкий выход углеродного материала при использовании в качестве сырья жидких углеводородов вероятнее всего связан с тем, что жидким

углеводородам требуется больше теплоты для перехода в жидкое состояние и нагрев до рабочей температуры.

4.2 Исследование продуктов процесса термокаталитического разложения легких углеводородов

При термокаталитическом разложении легких углеводородов образуется газ и углеродных материал. Хроматографические исследования получаемых газов (Таблицы 4.7-4.10) позволяют судить, что в ходе процесса образуется водород. Содержание водорода в газе зависит от состава сырья и находится в диапазоне от 15,0 до 91,1% об.

Таблица 4.7 – Состав газа, полученного в процессе термокаталитического разложения горючего природного газа

Наименование компонента	Содержание в исходном газе		Содержание в продуктивном газе		
	% об.	% мас.	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	94,9	89,6	82,0	90,5	83,0
Этан	3,0	5,3	1,9	4,0	3,7
Пропан	0,9	2,4	0,9	2,8	2,5
Изобутан	0,1	0,5	0,1	0,4	0,4
Н-бутан	0,1	0,5	0,1	0,2	0,2
Пентаны	менее 0,1	0,1	менее 0,1	менее 0,1	-
Водород	-	-	15,0	2,1	1,9

Таблица 4.8 – Состав газа, полученного в процессе термокаталитического разложения н-гексана

Наименование компонента	Содержание		
	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	39,4	47,5	15,5
Этан	0,6	1,4	0,5
Пропан	0,9	3,0	1,0
Циклогексан	0,1	0,8	0,2
Н-гексан	5,9	37,9	12,3
Бензол	0,3	1,5	0,5
Водород	52,8	8,0	2,6

Таблица 4.9 – Состав газа, полученного в процессе термokatалитического разложения ц-гексана

Наименование компонента	Содержание		
	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	5,9	18,2	5,9
Этан	0,02	0,1	0,0
Пропан	0,2	1,3	0,4
Циклогексан	2,7	42,9	14,0
Бензол	0,2	2,3	0,7
Водород	91,1	35,2	11,5

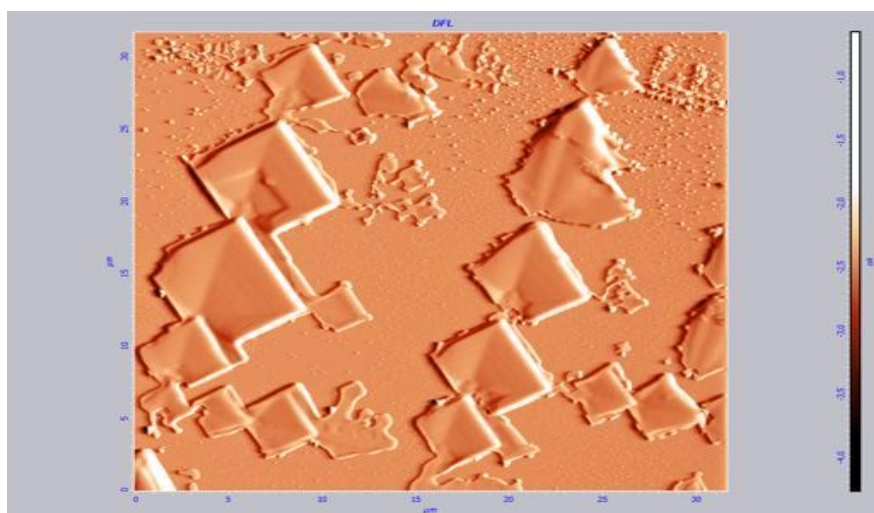
Таблица 4.10 – Состав газа, полученного в процессе термokatалитического разложения смеси пропана, бутана и изобутана

Наименование компонента	Содержание в исходном газе		Содержание в продуктовом газе		
	% об.	% мас.	% об.	% мас.	Выход на сырье, % мас.
Метан	-	-	1,4	0,9	0,8
Этан	-	-	0	0	0
Пропан	27,4	22,3	12,8	21,8	19,3
Изобутан	43,3	46,4	18,8	42,3	37,4
Н-бутан	29,3	31,4	13,7	30,8	27,2
Водород	-	-	53,4	4,2	3,7

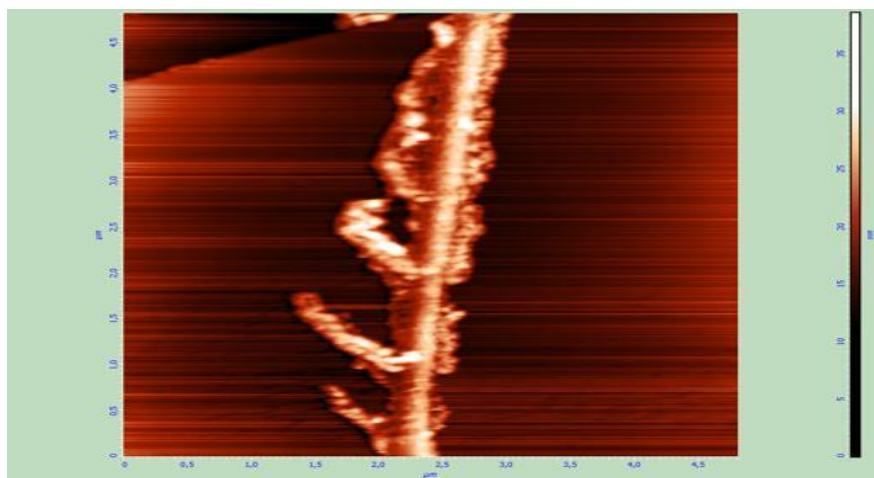
Наибольший выход водорода наблюдается при переработке более высокомолекулярного сырья. В опытах с природным газом (Таблица 4.3) соотношение выхода водорода к выходу углерода приблизительно соответствует соотношению молекулярных масс атомов водорода к молекулярной массе атома углерода в метане. Для процессов с использованием более высокомолекулярного сырья закономерность более сложная, вероятнее происходят также реакции дегидрирования молекул сырья. В опытах с более высокомолекулярным сырьем помимо водорода также образуются метан, этан и пропан. При сравнении н-гексана (Таблица 4.8) и ц-гексана (Таблица 4.9) можно заметить, что при переработке н-гексана образуется гораздо больше метана, но меньше водорода. Хотя при

переработке и н-гексана и ц-гексана образуется одинаковое количество углеродного материала.

Для углеродного материала проведены исследования просвечивающей сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (Рисунки 4.2 и 4.3).



а)



б)

а – 5 мкм; б – 0,5 мкм

Рисунок 4.2 – АСМ-изображения углеродного материала, полученного при термокаталитическом разложении н-гексана

Согласно АСМ-изображениям полученные углеродные материалы относятся к волокнам типа «рыбья кость» или вложенные конусы по

результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-изображения получили на сканирующем зондовом микроскопе.

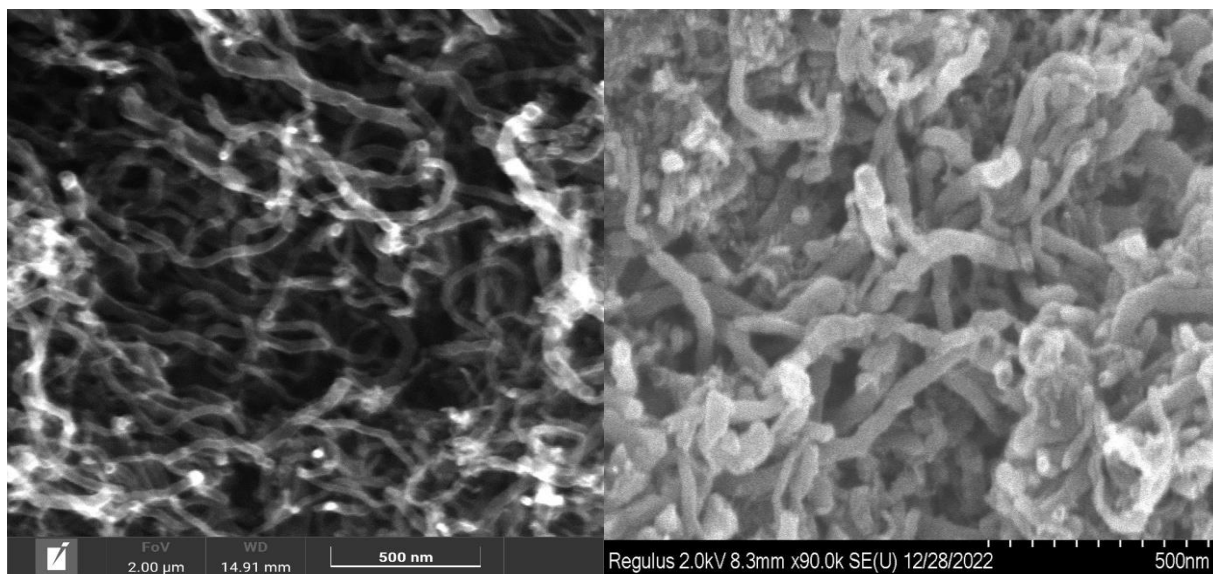


Рисунок 4.3 – Изображения полученные просвечивающей сканирующей электронной микроскопией углеродного материала, полученного при термокаталитическом разложении горючего природного газа

По результатам СЭМ можно судить, что полученный углерод имеет нитевидную структуру, состоящую из многочисленных переплетений углеродных нитей диаметром менее 100 нм.

Полученные углеродные материалы теоретически могут найти применение в различных областях, таких как фильтрация (воздушные фильтры, маски, газовые фильтры, фильтры воды и др.), биомедицина (тканевая инженерия, перевязочные материалы, средства доставки лекарств и др.), в производстве сорбентов, в производстве носителей катализаторов, в углеродно-полимерных композитах, в углеродно-керамических катализаторах, электрокатализаторах топливных элементов, различных электронных и сенсорных устройствах.

Вывод по главе 4

1. Показана возможность применения прекурсора наноразмерного катализатора на основе никеля в процессах получения углеродного материала и водородсодержащего газа.
2. Были получены углеродные материалы нитевидной структуры, состоящую из многочисленных переплетений углеродных нитей диаметром менее 100 нм и водородсодержащий газ с содержанием водорода до 53% об.
3. Установлено, что выход углеродного материала зависит от молекулярной массы и агрегатного состояния сырья. Выход углеродного материала у газов был больше, чем для жидкостей, причем выход углеродного материала был у газа большей молекулярной массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в углеводородном сырье, на процессы термической деструкции мазута атмосферной перегонки. Показано, что добавление 2-этилгексаноата никеля, позволяет повысить выход дистиллятов с 17,5 до 34,3% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 61,4% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 4,3% мас. Добавление 2-этилгексаноата цинка позволяет повысить выход дистиллятов с 17,5 до 23,1% мас., снизить выход остатка процесса с 76,8 до 74,2% мас. и снизить выход газа с 5,7 до 2,7% мас.

2. Установлено влияние наноразмерных каталитических систем, полученных путем разложения 2-этилгексаноатов никеля и цинка в углеводородном сырье, на процессы гидрокаталитической переработки мазута газового конденсата в проточном режиме. Добавление как 2-этилгексаноата никеля, так и 2-этилгексаноата цинка к сырью приводит к повышению выхода фракций н.к.-250°C (10,9 до 17,0% мас.), 250-450°C (с 45,0 до 53,7% мас.), снижению выхода газа (4,7 до 2,7% мас.), отложений остатка на неподвижном (с 2,5 до 0,3% мас.) и фракции 450+°C (с 36,9 до 26,3% мас.). У гидрогенизаторов понижается содержание серы (с 1,9% мас. до 1,1% мас.) и плотность (с 915,9 до 890,2 кг/м³). Прекурсор наноразмерного катализатора 2-этилгексаноат никеля показал большую эффективность чем 2-этилгексаноат цинка (конверсия остатка 450+°C и степень обессеривания гидрогенизата в экспериментах в присутствии Ni – 45,2% и 59,4% соответственно, в экспериментах с добавлением Zn – 33,5% и 38,3% соответственно).

3. Определены оптимальные концентрации катализаторов и оптимальные параметры процесса гидропереработки сырья. Показано, что добавление 0,1% мас. Ni позволяет повысить степень конверсии сырья на 7,5% мас. и степень обессеривания сырья на 25,2% мас. Добавление 0,15%

мас. Zn позволяет повысить степень конверсии сырья на 2,2% мас. и степень обессеривания сырья на 16,7% мас. Исходя из результатов экспериментов за оптимальные приняты следующие параметры процесса гидропереработки мазута газового конденсата: температура 440°C, давления 6 МПа, скорости подачи сырья 1,0 с⁻¹, кратности циркуляции водорода 1000 нл³/л.

4. Наноразмерная каталитическая система, приготовленная вне реакционной зоны *ex situ* показала большую эффективность при гидропереработке исследуемого сырья, чем каталитическая система, полученная при непосредственном вводе в реакционную зону *in situ*. Степень конверсии в опытах с использованием никеля, синтезированного *ex situ* повысилась по сравнению с опытом *in situ* на 3,7%, а степень обессеривания повысилась на 4,1%. Плотность гидрогенизата снижается с 910,3 до 880,1 кг/м³.

5. Образец сырья, содержащий большее количество металлов (270 ppm), подвергается более глубокой конверсии (на 13,8%) и обессериванию (на 6,1%) в гидрокаталитических процессах, чем сырье с более низким содержанием металлов (6 ppm). Это свидетельствует о протекании процесса автокатализа.

6. Исследованы фракции 450+°C гидрогенизатов гидрокрекинга. Остатки с каталитически активными наночастицами имеют более низкую плотность (1023 кг/м³ у остатка с никелем, 1095 кг/м³ у остатка с цинком и 1109 кг/м³ у остатка без катализатора), содержание серы (2,12% мас. в образце с никелем, 2,74% мас. в образце с цинком и 2,93% мас. в образце без катализатора) и коксуемость (12,8% мас. у остатка с никелем, 17,4% мас. у остатка с цинком и 19,3% мас. у остатка без катализатора). Наибольшие различия имеют остатки содержащие частицы никеля. Остатки процессов, в которых концентрируются каталитически активные частицы, могут быть применены в качестве коксующих добавок.

7. Установлена каталитическая активность металлоорганической системы на основе никеля в процессе термокаталитического разложения

индивидуальных углеводородов. Получены образцы газа с содержанием «бирюзового водорода» до 53% об, а также углеродный материал по структуре представляющий собой переплетение углеродных нитей диаметром менее 100 нм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Williams, B. Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply / B. Williams // Oil & Gas Journal. – 2003. – Vol. 101(29). – P. 20-27.
2. Галиуллин, Э.А. Новые технологии переработки нефтей и природных битумов / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – №4. – С. 47-52.
3. Халикова, Д.А. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов / Д.А. Халикова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №3. – С. 217-222.
4. Nikolaichuk L. A Journal of the Academy of Business and Retail Management (ABRM) 177 Analysis of the problems and development prospects of the oil refining industry of Russia / L. Nikolaichuk, L. Sinkov, A. Malisheva // Journal of Business and Retail Management Research (JBRMR). – 2017. – Vol. 11. – P. 177-183.
5. Юсевич, А.И. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А.И. Юсевич, Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – Т.1. – №4. – 2008. – С. 52-57.
6. Мусина, Н.С. Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Мусина Наталья Сергеевна. – М., 2014. – 186 с.
7. Nazarova, G.Y. Effect of group composition of the vacuum distillate from heavy Kazakhstan and West Siberian oil on the yield of light fractions during the catalytic cracking / G.Y. Nazarova, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, V.I. Stebeneva, G.Zh. Seytenova // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 152. – P. 18-24.

8. Проскураков, В.А. Химия нефти и газа: учеб. пособие / В.А. Проскураков, А.Е. Драбкин. – Санкт-Петербург, «Химия», 1996. – 224 с.
9. Banerjee, D.K. Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen: From Recovery to Refinery // Penn Well, Tulsa, 2012 – 208 p.
10. Ancheyta, J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum // CRC Press, Boca Raton, 2013. – 524 p.
11. Солодова, Н.Л. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15. – №1. – С. 141-147.
12. Sau, M. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions / M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R.P. Verma // Catalysis Today. – Vol. 109. – I. 1-4. – 2005. – P. 112-119.
13. Argyle, M. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review / M. Argyle, C. Bartholomew // Catalysts. – Vol. 5 – I. 1. – 2015. – P. 145-269.
14. Тенденции российской нефтеперерабатывающей отрасли [Электронный ресурс]: URL: http://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2019/1/556/ (дата обращения: 05.01.2020).
15. Горбач, Л.А. Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России на современном этапе / Л.А. Горбач // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – №19. – С. 312-314.
16. Ахметов, А.Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т.18. – №2. – С. 93-98.
17. Gordon, D. Understanding unconventional oil // Energy and climate, may 2012. – 29 p.
18. Shell International, Scenarios to 2050 [Электронный ресурс]: URL: <https://www.shell.com/energy-and-innovation/the-energy-future/scenarios/new->

- lenses-on-the-future/earlier-scenarios/_jcr_content/par/expandablelist/expandablesection_997535809.stream/1519772209872/a791684e10076c93eb60675aa17787c5142632bd/shell-energy-scenarios2050.pdf (дата обращения: 05.01.2020).
- 19.ОПЕС: World Oil Outlook 2012 [Электронный ресурс]: URL: https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO2012.pdf (дата обращения: 05.01.2020).
20. Annual Energy Outlook 2012 With Projections to 2035. – 252 p. [Электронный ресурс]: URL: [https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383\(2012\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383(2012).pdf) (дата обращения: 05.01.2020).
21. Курочкин, А.К. Установка безостаточной переработки тяжелых нефтей на промыслах в облегченную товарную нефть и дорожные битумы / А.К. Курочкин // Нефтепереработка. – 2009. – №12. – С. 32-37.
22. Муслимов, Р.Х. Повышение роли методов увеличения нефтеотдачи в обеспечении воспроизводства запасов нефти / Р.Х. Муслимов // Георесурсы. – 2007. – Т.22. – №3. – С. 2-7.
23. Speight, J.G. Chapter 1 – Heavy Oil and Tar Sand Bitumen. Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands // Gulf Professional Publishing. – 2016. – P. 3-48.
24. Zhang, H.-Q. Review of High-Viscosity Oil Multiphase Pipe Flow / H.-Q. Zhang, C. Sarica, E. Pereyra // Energy & Fuels. – Vol. 26. – I. 7. – 2012. – P. 3979-3985.
25. Dong, X. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection / X. Dong, H. Liu, Z. Chen, K. Wu, N. Lu, Q. Zhang // Applied Energy. – Vol. 239. – 2019. – P. 1190-1211.
26. Hein, F.J. Geology of bitumen and heavy oil: An overview / F.J. Hein // Journal of Petroleum Science and Engineering. – Vol. 154. – 2017. – P. 551-563.

27. Meyer, R.F. Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World. Open File-Report 2007-1084 / R.F. Meyer, E.D. Attanasi, P.A. Freeman // U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2007. – 42 p.
28. Speight, J.G. Oil Sand Production Processes // Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, United Kingdom. – 2013. – 188 p.
29. Rankin, K. Solvent injection strategy for low-temperature production from fractured viscous oil reservoirs / K. Rankin, B. Nguyen, J. van Dorp, M. Verlaan, O. Castellanos-Diaz, Q.P. Nguyen // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28(7). – P. 4342-4354.
30. Хисмиев, Р.Р. Современное состояние и потенциал переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов / Р.Р. Хисмиев, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – №21. – С. 312-315.
31. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков. – URL: <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/331947-glubokaya-pererabotka-tyazheloy-nefti-i-neftyanykh-ostatkov/> (дата обращения 25.10.2018).
32. Курочкин, А.К. Синтетическая нефть. Безостаточная технология переработки тяжелых российских нефтей на промыслах / А.К. Курочкин, С.Л. Топтыгин // Сфера нефтегаз. – №1. – 2010. – С. 92-105.
33. Salameh, M.G. The Potential of Unconventional Oil Resources: Between Expediency & Reality / M.G. Salameh // International Association for Energy Economics. – 2012. – P. 17-20.
34. Strausz, O.P. The Chemistry of the Alberta Oil Sand Bitumen / O.P. Strausz // Hydrocarbon Research Center, Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton. – 1977. – P. 171-176.
35. The Future of the Canadian Oil Sands Growth potential of a unique resource amidst regulation, egress, cost, and price uncertainty. – 2016. – 81 p. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2016/02/The-Future-of-the-Canadian-Oil-Sands-WPM-64.pdf> (дата обращения 06.01.2020).

36. Oil shale reserves [Электронный ресурс]: URL: <https://dascoesp.com/oil-shale-reserves/> (дата обращения 06.01.2020).
37. Francu, J. A study on the EU oil shale industry – viewed in the light of the Estonian experience / J. Francu, L. Ben, B. Harvie, A. Siirde, M. Veiderma // A report by EASAC to the Committee on Industry, Research and Energy of the European Parliament May 2007. – 57 p.
38. BP Statistical Review of World Energy 2019. 68th edition – 62 p. [Электронный ресурс]: – URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (Дата обращения: 08.01.2020).
39. Dyni, J.R. Geology and resources of some world oil-shale deposits / J.R. Dyni // Oil Shale. – 2003. – V. 20. – №3. – P. 193-252.
40. Knaus, E. An Overview of Oil Shale Resources / E. Knaus, J. Killen, K. Biglarbigi, P. Crawford // Oil Shale: A Solution to the Liquid Fuel Dilemma. – 2010. – P. 3-20.
41. Решетов, В.А. Состав продуктов термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения / В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, А.В. Кружалов, Е.В. Лобанков, Р.И. Кузьмина // Химия твердого топлива. – №1. – 2016. – С. 22-24.
42. Guo, S.H. The chemistry of shale oil and its refining, in: Coal, Oil Shale Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat. Vol. II. Publishers Company Limited. – 2009. – P. 94-106.
43. Wang, Q. The structural characteristics of kerogens in oil shale with different density grades / Q. Wang, Y. Hou, W. Wu, Q. Liu, Z. Liu // Fuel. – Vol. 219. – 2018. – P. 151-158.
44. Ахметов, А.Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, И.А. Мустафин // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т.9. № 3. – С. 108-111.
45. Joshi, J.B. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review / J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D. Tandon, Y.

- Ram, M.M. Kumar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – Vol. 47. – I. 23. – 2008. – P. 8960-8988.
46. Caniaz, R.O. Process intensification for heavy oil upgrading using supercritical water / R.O. Caniaz, C. Erkey // *Chemical Engineering Research and Design*. – Vol. 92. – I. 10. – 2014. – P. 1845-1863.
47. 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 Processing Technology*. – Vol. 119. – 2014. – P. 204-210.
48. Speight, J.G. Chapter 2 – Thermal cracking. Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies // Gulf Professional Publishing. – 2013. – P. 15-38.
49. Speight, J.G. Chapter 8 – Thermal cracking processes. Heavy Oil Recovery and Upgrading // Gulf Professional Publishing. – 2019. – P. 299-356.
50. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.
51. Антонов М. Л. Переработка нефтяных остатков на предприятиях группы «ЛУКОЙЛ»: опыт и перспективы // *Мир нефтепродуктов*. – 2009. – № 5. – С. 6-9.
52. Галиев, Д.И. Перспективные решения для установок висбрекинга нефтяных остатков / Д.И. Галиев, Е.А. Емельянычева // *Вестник Казанского технологического университета*. – №8. – Т.18. – 2015. – С. 132-136.
53. Окунев, А.Г. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья / А.Г. Окунев, Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, П.Д. Парунин, В.С. Семейкина, В.Д. Пармон // *Успехи химии*. – 2015. – Т.84. – №9. – С. 981-999.
54. 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. 267-290.

55. Bai, P. Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination / P. Bai, U.J. Etim, Z. Yan, S. Mintova, Z. Zhang, Z. Zhong, X. Gao // *Catalysis Reviews*. – 2018. – P. 1-73.
56. Speight, J.G. Chapter 6 – Catalytic Cracking. The Refinery of the Future // Gulf Professional Publishing. – 2011. – P. 181-208.
57. M. Bricker, V. Thakkar, J. Petri. Hydrocracking in Petroleum Processing, in: S. Treese, P. Pujadó, D. Jones (Eds), *Handbook of Petroleum Processing* // Springer, Cham. – 2014. – P. 317-359.
58. Viswanathan, B. Chapter 2 – Petroleum Author links open overlay panel. Energy Sources // *Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. – 2017. – P. 29-57.
59. Фатхутдинов, А.И. Катализаторы в процессах гидрокрекинга остаточного сырья / А.И. Фатхутдинов, Д.А. Ибрагимова, И.А. Иванова, З.Ф. Шарафиева, А.А. Мухаметзянова, А.В. Павлов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т.20. – №7. – С. 74-77.
60. Minchener, A.J. Coal gasification for advanced power generation // *Fuel*. – Vol. 84. – I. 17. – 2005. – P. 2222-2235.
61. Горлов, Е.Г. Синтетические жидкие топлива – новые возможности и перспективы / Е.Г. Горлов, А.В. Шумовский // *Neftegaz.ru*. – №9(93). – 2019. – С. 108-113.
62. Rana, M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M.S. Rana, V. Sarmano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – I. 9. – P. 1216-1231.
63. Furimsky, E. Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century // *Oil & Gas Science and Technology*. – Vol. 54. – I. 5. – 1999. – P. 597-618.
64. Казанкова, Э.Р. Геоэкологические проблемы при освоении месторождений тяжелых нефтей и природных битумов на примере Северо-Кавказской нефтегазоносной провинции / Э.Р. Казанкова, Н.В. Корнилова // *Проблемы недропользования*. – №1. – 2018. – С. 98-104.

65. Ахмадова, Х.Х. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти / Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, А.С. Садулаева // Инновации в науке: материалы международной заочной научно-практической конференции. Часть 1 (11 апреля 2012г.). Новосибирск: Изд. «Сибирская ассоциация консультантов». – 2012. – С.76-83.
66. Speight, J.G. Visbreaking: A technology of the past and the future / J.G. Speight // Scientia Iranica C. – 2012. – Vol. 19. – I. 3. – P. 569-573.
67. Курочкин, А.К. «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ®» - Базовый процесс для современных НПЗ глубокой переработки нефти / А.К. Курочкин, А.В. Курочкин, А.А. Курочкин // Экспозиция Нефть Газ. — №3(64). – 2008. – С. 47-52.
68. Коптенармусов, В.Б. Низкотемпературный каталитический термокрекинг вакуумных погон в присутствии катализатора «КМК-5» и водородосодержащего газа на проточной пилотной установке / В.Б. Коптенармусов, А.Л. Катков, Е.И. Малов, А.А. Пимерзин, В.С. Цветков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 3. – С. 7-15.
69. Хисамов, Р.С. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан / Р.С. Хисамов, Н.С. Гатиятуллин, И.Е. Шаргородский // Казань, изд-во «ФЭН», 2007. – 295 с.
70. Leso, V. Biomedical nanotechnology: Occupational views / V. Leso, L. Fontana, I. Iavicoli. // Nano Today. – Vol. 24. – 2019. – P. 10-14.
71. Davidovits, P. Nanotechnology in Biology and Medicine. In book “Physics in Biology and Medicine”. Fifth Edition (ed. Paul Davidovits). Academic press. – 2019. – P. 293-305.
72. Abdin, A.R. The role of nanotechnology in improving the efficiency of energy use with a special reference to glass treated with nanotechnology in office buildings / A.R. Abdin, A.R. El Bakery, M.A. Mohamed // Ain Shams Engineering Journal. – Vol. 9. – I. 4. – 2018. – P. 2671-2682.

73. Тарасова, Е.Ю. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве / Е.Ю. Тарасова, В.П. Коростелева, В.Я. Пономарев // Вестник Казанского технологического университета. – Т.15. – №21. – 2012. – С.121-122.
74. Васильева, Н.Г. Нанотехнологии в текстильной промышленности // Вестник Казанского технологического университета. – №8. – 2011. – С.358-360.
75. Olawoyin, R. Nanotechnology: The future of fire safety // Safety Science. – Vol. 110. – Part A. – 2018. – P. 214-221.
76. H. Haynes, R. Asmatulu. Nanotechnology Safety in the Aerospace Industry. In book “Nanotechnology Safety” (ed. R. Asmatulu). Elsevier. – 2013. – P. 85-97.
77. E.L. Hu, S.M. Davis, R. Davis, E. Scher. Applications: catalysis by nanostructured materials. In book “Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020” (ed. M.C. Roco, C.A. Mirkin, M.C. Hersam). Springer, Berlin, Germany. – 2011. – P. 445-466.
78. Schlogl, R. Nanocatalysis: mature science revisited of something really new? / R. Schlogl, S.B. Abd Hamid // Angewandte Chemie International Edition. – Vol. 43. – I. 13. – 2004. – P. 1628-1637.
79. Lee, H. Shape-Controlled Nanoparticles: Effect of Shape on Catalytic Activity, Selectivity, and Long-Term Stability. In book “Current Trends of Surface Science and Catalysis”. (ed. Jeong Young Park). Springer, New York, NY. – 2014. – P. 21-43.
80. An, K. Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies / K. An, G.A. Somorjai // Catalysis Letters. – V. 145. – I. 1. – 2015. – P. 233-248.
81. Polshettiwar, V. Green chemistry by nano-catalysis / V. Polshettiwar, R.S. Varma // Green Chemistry. – V. 12. – 2010. – P. 743-754.
82. Bell, A. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // Science. – 299. – I. 5613. – 2003. – P. 1688-1691.

83. Campelo, J.M. Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their application in catalysis / J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero // *ChemSusChem*. – Vol. 2. – I. 1. – 2009. – P. 18-45.
84. Lončarević, D. The perspective of using nanocatalysts in the environmental requirements and energy needs of industry / D. Lončarević, Ž. Čupić // *Industrial Applications of Nanomaterials*. – 2019. – P. 91-122.
85. 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 // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – Vol. 43. – 2016. – P. 1-12.
86. Хаджиев, С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // *Нефтехимия*. – Т. 51. – № 1. – 2011. – С. 3-16.
87. Zhang, S. A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology / S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que // *Energy & Fuels*. – Vol. 21. – I. 6. – 2007. – P. 3057-3062.
88. Alaei, M. Heavy crude oil upgrading using homogenous nanocatalyst / M. Alaei, M. Bazmi, A. Rashidi, A. Rahimi // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – Vol. 158. – 2017. – P. 47-55.
89. Висалиев, М.Я. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена / М.Я. Висалиев, М.Я. Шпирт, Х.М. Кадиев // *Химия твердого топлива*. – 2012. – № 2. – С. 32-39.
90. Angeles, M.J. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst / M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramírez // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220-222. – P. 274-294.
91. Тараканов, Г.В. Нанотехнологии глубокой переработки тяжелых углеводородных остатков / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова // *Вестник Астраханского государственного технического университета*. – 2015. – № 2(60). – С. 34-40.

92. Saravanan, P. Synthesis and Characterisation of Nanomaterials / P. Saravanan, R. Gopalan, V. Chandrasekaran // Defence Science Journal. – Vol. 58 – I. 4. – 2008. – P. 504-516.
93. Mittal, A.K. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts / A.K. Mittal, Y. Christi, U.C. Banerjee // Biotechnology Advances. – Vol. 31. – I. 2. – 2013. – P. 346-356.
94. Meyers, M.A. Mechanical properties of nanocrystalline materials / M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // Progress in Materials Science. – Vol. 51. – I. 4. – 2006. – P. 427-556.
95. Oliveira, S. Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities / S. Oliveira, S.P. Forster, S. Seeger // Journal of Nanotechnology. – Vol. 2014. – 2014. – P. 1-19.
96. Кадиев, Х.М. Гидроконверсия углеродсодержащего органического сырья в присутствии наноразмерных катализаторов на основе дисульфида молибдена: дис. док. хим. наук: 05.17.07 / Кадиев Хусаин Магамедович. – М., 2018. – 448 с.
97. Thakkar, K.N. Biological synthesis of metallic nanoparticles / K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – Vol. 6. – I. 2. – 2010. – P. 257-262.
98. Husein, M.M. Nanoparticle preparation using the single microemulsions scheme / M.M. Husein, N.N. Nassar // Current Nanoscience. – Vol. 4. – 2008. – P. 370-380.
99. Patzke, G.R. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations / G.R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad // Angewandte Chemie International Edition. – Vol. 50. – I. 4. – 2011. – P. 826-859.
100. Zhou, B. Nanoparticle and nanostructure catalysts: technologies and markets / B. Zhou, R. Balee, R. Groenendaal // Nanotechnology Law & Business. – Vol. 2. – I. 3. – 2005. – P. 222-229.

101. Zahmakiran, M. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals / M. Zahmakiran, S. Ozkar // *Nanoscale*. – Vol. – 3, I. 9. – 2011. – P. 3462-3481.
102. Varma, R.S. Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – Vol. 1. – I. 2. – 2012. – P. 123-128.
103. Chaturvedi, S. Applications of nano-catalyst in new era / S. Chaturvedi, P.N. Dave, N.K. Shah // *Journal of Saudi Chemical Society*. – Vol. 16. – 2012. – P. 307-325.
104. Хаджиев, С.Н. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева // *Нефтехимия*. – Т.54 – №5. – 2014. – С. 327-351.
105. Hellweg, T. Phase structures of microemulsions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – Vol. 7. – I. 1-2. – 2002. – P. 50-56.
106. Hashemi, R. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges / Rohallah Hashemi, Nashaat N. Nassar, Pedro Pereira Almao // *Applied Energy*. – Vol. 133. – 2014. – P. 374-387.
107. Khadzhiev, S.N. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media / S.N. Khadzhiev, K.M. Kadiev, G.P. Yampolskaya, M.Kh. Kadieva // *Advances in Colloid and Interface Science*. – Vol. 197-198. – 2013. – P. 132-145.
108. Holmberg, K. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Second Edition / K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman // John Wiley & Sons, Ltd. – 2002. – 545 p.
109. Luo, H. Dispersion of Water-Soluble Catalyst and Its Influence on the Slurry-Phase Hydrocracking of Residue / H. Luo, W. Deng, J. Gao, W. Fan, G. Que // *Energy & Fuels*. – Vol. 25(3). – 2011. – P. 1161-1167.

110. Furimsky, E. Catalyst for Upgrading Heavy Petroleum Feed // Elsevier, Amsterdam. – Vol. 169. – 2007. – 404 p.
111. Кадиева, М.Х. Синтез наноразмерных частиц компонентов катализаторов нефтепереработки в углеводородной среде из обращенных микроэмульсий / М.Х. Кадиева, С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Т.В. Яковенко // Нефтехимия. – 2011. – Т.51. – №6. – С. 435-442.
112. Зекель Л.А. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2010. – №6. – С. 22-30.
113. Попов, Ю.В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, И.И. Будко // ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ. – №7(134). – 2014. – С. 5-44.
114. Shylesh, S. Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis / S. Shylesh, V. Schunemann, W.R. Thiel // Angewandte Chemie International Edition. – Vol. 49. – I. 20. – 2010. – P. 3428-3459.
115. Roucoux, A. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? / A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin // Chemical Reviews. – Vol. 102. – I. 10. – 2002. – P. 3757-3778.
116. Yan, N. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents: novel and smart materials: design, synthesis, structure, properties and applications. In celebration of the centennial anniversary of chemical research and education at Peking University / N. Yan, C. Xiao, and Y. Kou // Coordination Chemistry Reviews. – Vol. 254. – I. 9-10. – 2010. – P. 1179-1218.
117. Stowell, C.A. Iridium nanocrystal synthesis and surface coating-dependent catalytic activity / C.A. Stowell, B.A. Korgel // Nano Letters. – Vol. 5. – I. 7. – 2005. – P. 1203-1207.

118. 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 // *Applied Petrochemical Research*. – Vol. 5. – I. 2. – 2015. – P. 89-98.
119. Baudon, A. Hydrocracking of n-heptane on a sulfided NiMo-Y zeolite catalyst: Effect of the sulfidation method / A. Baudon, J.L. Lemberon, M. Guisnet, N. Marchal, S. Mignard // *Catalysis Letters*. – 1996. – Vol. 36. – I. 3-4. – P. 245-247.
120. J. Scherzer, A.J. Gruia. Other applications of hydrocracking, in: J. Scherzer, A.J. Gruia (Eds.), *Hydrocracking Science and Technology* // CRC Press. – 1996 – P. 253.
121. Y. Villasana, M.A. Luis-luis, F.J. Mendez, H. Labrador, J.L. Brito Upgrading and Hydrotreating of Heavy Oils and Residua, in: U.C. Sharma, S. Sivakumar, R. Prasad (Eds.), *Energy Science and Technology. Oil and Natural Gas* // Studium Press LLC. – Vol. 3. – 2015. – P. 304-328.
122. 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 // *Catalysis Reviews*. – Vol. 48. – I. 1. – 2006. – P. 1-41.
123. Daage, M. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model / M. Daage, R.R. Chianelli // *Journal of Catalysis*. – Vol. 149. – I. 2. – 1994. – P. 414-427.
124. McGarvey, G.B. An investigation of the reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of hydrogen on the surface / G.B. McGarvey, S. Kasztelan, // *Journal of Catalysis*. – Vol. 148. – I. 1. – 1994. – P. 149-156.
125. Kasztelan, S. Hydrogen content and hydrogenation activity of MoS₂/γ-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ mechanical mixtures / S. Kasztelan, G.B. McGarvey // *Journal of Catalysis*. – Vol. 147. – I. 2. – 1994. – P. 476-483.
126. Breysse, M. Hydrogen activation by transition metal sulfides / M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Pero // *Catalysis Reviews. Science and Engineering*. – Vol. 44. – I. 4. – 2002. – P. 651-735.

127. Sun, M. Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts / M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson // *Applied Catalysis A: General.* – Vol. 263. – I. 2. – 2004. – P. 131-143.
128. Zhang, S. Slurry-phase Residue Hydrocracking with Dispersed Nickel Catalyst / S. Zhang, W. Deng, H. Luo, D. Liu, G. Que // *Energy Fuels.* – Vol. 22. – I. 6. – 2008. – P. 3583-3586.
129. Пат. 4134825 США, МКИ3 C10G 13/06, B01J 27/04. Hydroconversion of heavy hydrocarbons / R. Bearden, Jr.; C.L. Aldridge.; патентообладатель Exxon Research & Engineering Co. – №847898; Заявлено 02.11.77; Опубл. 16.01.79. – 19 с.
130. Panariti, N. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity / N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna // *Applied Catalysis A: General.* – Vol. 204. – I. 2. – 2000. – P. 203-213.
131. Кадиев, Х.М. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Х. Кадиева // *НЕФТЕХИМИЯ.* – Т. 53. – № 5. – 2013. – С. 337-348.
132. Bellussi, G. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti, P. Pollesel // *Journal of Catalysis.* – 2013. – Vol. 308. – P. 189-200.
133. Пат. 2400525 Российская Федерация, МПК C10G 49/04. Способ гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков / Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). – № 2008152270/04; заявл. 30.12.2008; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27. – 8 с.
134. Состояние разработки, проектирования и строительства опытно-промышленной установки ОАО «Татнефть» по гидроконверсии тяжелых

- остатков и природных битумов [Электронный ресурс]: URL: <http://taneco.tatneft.ru/mezhdunarodnaya-nauchno-prakticheskaya-konferentsiya/tezisi-i-prezentatsii-dokladov/zaveduyushchiy-sektorom-instituta-neftehimicheskogo-sinteza-im--av-topchieva-ran-hmkadiev?lang=ru> (дата обращения: 12.03.2020).
135. Кадиев, Х.М. Гидроконверсия полиэтилена и шинной резины в смеси с тяжелыми нефтяными остатками / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, А.Е. Батов, А.У. Дандаев, А.М. Гюльмалиев // *Химия твердого топлива*. – № 2. – 2013. – С. 65-72.
136. Пат. 6058758 США, МКИЗ C10G 47/02 Process for hydrocracking heavy oil / О.Р. Strausz. – №08/873734; Заявлено 12.06.97; Опубл. 30.05.2000. – 5 с.
137. Rezaei, H. A study of Cold Lake Vacuum Residue hydroconversion in batch and semi-batch reactors using unsupported MoS₂ catalysts / H. Rezaei, X. Liu, S.J. Ardakani, K.J. Smith, M. Bricker // *Catalysis Today*. – Vol. 150. – I. 3-4. – 2010. – P. 244-254.
138. Rezaei, H. Comparison of MoS₂ Catalysts Prepared from Mo-Micelle and Mo-Octoate Precursors for Hydroconversion of Cold Lake Vacuum Residue: Catalyst Activity, Coke Properties and Catalyst Recycle / H. Rezaei, S.J. Ardakani, K.J. Smith, // *Energy & Fuels*. – Vol. 26. – I. 5. – 2012. – P. 2768-2778.
139. Федущак, Т.А. Безводородный крекинг мазута в присутствии порошков карбида вольфрама, кобальта и никеля / Т.А. Федущак, С.П. Журавков, Е.В. Микубаева, А.В. Восмерилов // *НефтеГазоХимия*. – № 1. – 2019. – С. 52-56.
140. Мурзагалеев, Т.М. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмерилов, А.К. Головкин, В.В. Козлов, Т.А. Федущак // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - 2011 г. - №4. - С. 11-15.

141. Пат. 2638834 Российская Федерация, МПК В01J 23/84, В01J 37/06, В01J 21/08. Катализатор для переработки тяжелых нефтяных остатков и способ его получения / Коптенармусов В.Б., Катков А.Л., Малов Е.И., Пимерзин А.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "КИНЭКС" (ООО "КИНЭКС"). – № 2017124321; заявл. 07.07.2017; опубл. 18.12.2017, Бюл. № 35. – 8 с.
142. Коптенармусов, В.Б. Низкотемпературный каталитический термокрекинг вакуумных погон в присутствии катализатора КМК-5 и водородсодержащего газа на проточной пилотной установке / В.Б. Коптенармусов, А.Л. Катков, Е.И. Малов, А.А. Пимерзин // Нефтепереработка и нефтехимия. – № 3. – 2017. – С. 7-15.
143. Коптенармусов, В.Б. Низкотемпературный каталитический термокрекинг гудрона в присутствии катализатора КМК-5 / Коптенармусов, А.Л. Катков, Е.И. Малов, А.А. Пимерзин, И.И. Занозина, В.С. Цветков // Нефтехимия и Нефтепереработка. – №3. – 2018. – С. 3-9.
144. Mironenko, O.O. A study of the catalytic steam cracking of heavy crude oil in the presence of a dispersed molybdenum-containing catalyst / O.O. Mironenko, G.A. Sosnin, P.M. Eletsii, Y.K. Gulyaeva, O.A. Bulavchenko, O.A. Stonkus, V.O. Rodina, V.A. Yakovlev // Petroleum Chemistry. – Vol. 57. – I. 7. – 2017. – P. 618-629.
145. Пат. 2575175, Российская Федерация, МПК В01J 38/66, С10G 47/ 00. Способ регенерации молибденсодержащего катализатора гидроконверсии / Манелис Г.Б., Лемперт Д.Б., Глазов С.В., Салганский Е.А., Кадиев Х.М., Шпирт М.Я., Висалиев М.Я., Зекель Л.А.; патентообладатель ОАО «НК «Роснефть», ИПХФ РАН, ИНХС РАН. – №2014119526/04; заявл. 15.05.2014; опубл. 20.02.2016. Бюл. № 5. – 12 с.
146. Кадиев, Х.М. Технологии гидроконверсии остаточных фракций с использованием наноразмерных катализаторов // Новые технологии в области переработки углеводородного сырья: материалы заседания секции «Комплексная переработка газа и газового конденсата» НТС ПАО

- «Газпром» (г. Сургут, 1-3 ноября 2017 г.): в 2 ч. – М: ООО «НИИГазэкономика», 2018. – Ч. 2. – С. 52.
147. Ahmed, S. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon / S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. A.-Dawood, F. A.-Muhaiish // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 359. – pp. 1-24.
148. Kothari, R. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods / R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney // *Renewable and Sustainable Energy Review*. – 2008. – Vol. 12. – I. 2. – pp. 553-563.
149. J.D. Holladay. An overview of hydrogen production technologies / J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 139. – pp. 244-260.
150. Plevan, M. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis / M. Plevan, T. Geißler, A. Abánades, K. Mehravaran, R.K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, T. Wetzel // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – I. 25. – pp. 8020-8033.
151. Weger, L. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy / L. Weger, A. Abánades, T. Butler // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – I. 1. – pp. 720-731.
152. Ахметов, С.А. Нефтегазовый комплекс России и мира: состояние и перспективы развития / С.А. Ахметов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич, А.Р. Ханов, А.В. Ганцев // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2020. – № 6 – (102). – С. 64-69.
153. Utrilla, R. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofibre based polymers / R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90. – I. 1. – pp. 430-432.

154. Msheik, M. Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis / M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – I. 11. – P. 35.
155. Muradov, N. Autothermal catalytic pyrolysis of methane as a new route to hydrogen production with reduced CO₂ emissions / N. Muradov, F. Smith, C. Huang, A. T-Raissi // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 116. – I. 3. – pp. 281-288.
156. Abánades, A. Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking / A. Abánades, C. Rubbia, D. Salmieri // *Energy*. – 2012. – Vol. 46. – I. 1. – pp. 359-363.
157. Ermakova, M.A. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon: Part I. Nickel catalysts / M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, G.G. Kuvshinov // *Applied Catalysis A: General* – 2000. – Vol. 201. – pp. 61-70.
158. Bayat, N. Methane decomposition over Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – I. 3. – pp. 1574–1584.
159. Wang, D. Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in thermocatalytic decomposition of methane / D. Wang, J. Zhang, J. Sun, W. Gao, Y. Cui // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – I. 55. – pp. 7205-7215.
160. Bayat, N. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by methane decomposition over nickel-alumina catalysts / N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 33. – I. 2. – pp. 490-499.
161. Кувшинов, Г.Г. Реализация процесса получения гранулированного каталитического волокнистого углерода в масштабе пилотного реактора / Г.Г. Кувшинов, С.Г. Заварухин, Ю.И. Могильных, Д.Г. Кушвинов // *Химическая промышленность*. – 1998. – № 5. – С. 300-307.

162. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – №10(18). – С. 24-40.
163. Буянов Р.А. Закономерности каталитического образования углеродных нитей в процессе синтеза новых композиционных материалов / Р.А. Буянов, В.В. Чесноков // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. – С. 177-186.
164. 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, // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 6. – С. 27-29.
165. Мустафин И.А. Образование наночастиц соединений никеля в тяжелых компонентах нефти / И.А. Мустафин, Т.М. Байрам-Али, А.И. Салишев, Е.В. Муртазин, О.М. Судакова, К.Е. Станкевич // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – № 3. – С. 110-113.
166. Мустафин, И.А. Разгонка тяжелых битуминозных нефтей в присутствии ультрадисперсной каталитической системы / И.А. Мустафин, О.М. Судакова, А.Ф. Ахметов, Р.Н. Галиахметов, А.В. Ганцев // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 12. – С. 25-30.
167. Мустафин, И.А. Деструктивное превращение газойля в присутствии наноразмерного катализатора на основе никеля / И.А. Мустафин, М.Ф. Абдуллин, О.М. Судакова, А.Г. Мустафин, Р.Н. Галиахметов, Э.Р. Валинурова // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 3. – С. 275-281.
168. Мустафин, И.А. Об изменении компонентного состава дистиллята прямогонного мазута после каталитического крекинга в присутствии 2-этилгексаноатов цинка, никеля и железа / И.А. Мустафин, О.М. Судакова, А.А. Кожанова, Е.О. Фокина, Э.Р. Валинурова, А.Г. Мустафин, Р.Н. Галиахметов // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 6. – С. 707-711.

169. Ханов, А.Р. Процессы термической переработки нефтяного сырья: учебно-методическое пособие для выполнения процессов термической переработки нефтяного сырья / сост.: А.Р. Ханов, И.А. Мустафин, К.Е. Станкевич. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – Уфа, 2023. – 8 с.
170. Бурангулов, Д.З. Процесс коксования тяжелого нефтяного сырья: учебно-методическое пособие для выполнения процессов коксования на лабораторных установках / сост.: Д.З. Бурангулов, А.Р. Ханов, И.Г. Лапшин, И.А. Мустафин. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – Уфа, 2023. – 24 с.
171. Мустафин, И.А. Образование ультрадисперсной суспензии никеля и цинка в промышленном вакуумном газойле / И.А. Мустафин, Л.Е. Боков, Р.Н. Галиахметов, О.М. Судакова, А.В. Ганцев // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – №1. – С. 82-87.
172. Ахметов, А.Ф. Нанокатализ в нефтепереработке / А.Ф. Ахметов, А.Р. Ханов, И.А. Мустафин, Д.З. Бурангулов, О.М. Судакова // Башкирский химический журнал. – 2022. – Т. 29. – № 4. – С. 110-118.
173. Мустафин, И.А. Многократное использование наноразмерного металлсодержащего катализатора цинка при крекинге прямогонного мазута / И.А. Мустафин, О.М. Судакова, К.Е. Станкевич, Р.Н. Галиахметов, Э.Р. Валинурова, А.Р. Ханов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2020. – № 5. – С. 93-106.
174. Мустафин, И.А. Исследование углеводородного состава продуктов каталитической переработки мазута в присутствии цинк и никельсодержащих нанокатализаторов / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, А.Д. Бадикова, А.В. Ганцев, К.Е. Станкевич, А.Р. Ханов // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – № 4. – С. 41-45.
175. Мустафин, И.А. Газохроматомасс-спектрометрический анализ продуктов гидроконверсии вакуумного газойля в присутствии 2-этилгексаноата цинка / И.А. Мустафин, А.Ф. Ахметов, М.Ф. Абдуллин, А.Р. Ханов, Р.Н. Галиахметов // Башкирский химический журнал. – 2022. – Т. 29. – № 1. – С. 65-69.