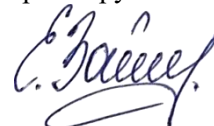


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**ЗАЙЦЕВА ЕЛИЗАВЕТА ГЕОРГИЕВНА**

**КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ДОБАВОК**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.4.12. Нефтехимия

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Башкирцева Наталья Юрьевна

Казань – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>                                                                                   | <b>4</b>  |
| <b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>                                                                       | <b>10</b> |
| 1.1 Состав и физико-химические свойства тяжелого нефтяного сырья в процессах переработки          | 11        |
| 1.1.1 Состав тяжелого нефтяного сырья                                                             | 12        |
| 1.1.2 Химические свойства и реакционная способность компонентов тяжелого нефтяного сырья          | 20        |
| 1.1.3 Катализаторы в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья                               | 22        |
| 1.1.4 Известные технологии переработки тяжелого нефтяного сырья                                   | 29        |
| 1.2 Выбор и свойства углеродных носителей в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья        | 38        |
| 1.2.1 Углеродистые материалы используемые в качестве добавок, как носитель каталитической системы | 39        |
| 1.2.2 Активация угольных добавок                                                                  | 47        |
| 1.2.3 Импрегнирование угольных добавок оксидами металлов                                          | 52        |
| <b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>                                                            | <b>59</b> |
| 2.1 Объекты исследования                                                                          | 58        |
| 2.1.1 Угольные добавки компании СУЭК «Красноярск»                                                 | 58        |
| 2.1.2 Тяжелая нефть Ашальчинского месторождения                                                   | 58        |
| 2.1.3 Гудрон АО «ТАИФ-НК»                                                                         | 59        |
| 2.2 Описание экспериментальной лабораторной установки                                             | 59        |
| 2.2.1 Лабораторная каталитическая установка                                                       | 59        |
| 2.2.2 Реактор периодического действия                                                             | 61        |
| 2.3 Методы анализа                                                                                | 62        |
| 2.3.1 Низкотемпературная адсорбция и десорбция азота                                              | 62        |
| 2.3.2 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия                                                        | 63        |
| 2.3.3 Рентгеноструктурный анализ                                                                  | 63        |
| 2.3.4 Определение содержания серы в тяжелом нефтяном сырье                                        | 63        |

|                                                                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3.5 Термический анализ                                                                                                                                                                               | 63         |
| 2.3.6 ИК-Фурье-спектроскопия                                                                                                                                                                           | 63         |
| 2.3.7 Газовая хроматография                                                                                                                                                                            | 64         |
| 2.3.8 Жидкостно-адсорбционная хроматография                                                                                                                                                            | 64         |
| 2.3.9 Сканирующая электронная микроскопия                                                                                                                                                              | 65         |
| 2.3.10 Подготовка угольных добавок                                                                                                                                                                     | 65         |
| 2.3.11 Импрегнирование угольных добавок солями металлов                                                                                                                                                | 65         |
| 2.3.12 Хромато-масс-спектрометрия                                                                                                                                                                      | 65         |
| <b>3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ<br/>УГОЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ<br/>АКТИВАЦИИ И МОДИФИКАЦИИ</b>                                                                          | <b>68</b>  |
| 3.1 Изучение взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок от условий активации                                                                                                                      | 67         |
| 3.2 Модификация и сопоставительный анализ состава и структуры порового пространства угольных добавок                                                                                                   | 76         |
| 3.2.1 Сопоставительный анализ состава и структуры порового пространства Ni/Al и Ni/Fe оксидов на угольных добавках                                                                                     | 77         |
| <b>4 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КРЕКИНГ</b>                                                                                                                                                                    | <b>93</b>  |
| <b>5 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ<br/>МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА<br/>ГУДРОНА, ОРИЕНТИРОВАННЫХ НА ВЫСОКУЮ<br/>СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ<br/>КОМПОНЕНТОВ</b> | <b>103</b> |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>                                                                                                                                                                                      | <b>110</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>                                                                                                                                                                               | <b>112</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Интенсивное освоение традиционных углеводородных ресурсов привело к существенному сокращению их запасов, в связи с этим во всем мире в разработку стали вовлекаться месторождения тяжелых нефтей, отличающиеся высокими затратами как на транспортировку, так и на переработку.

По составу тяжелые нефти отличаются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых, гетероатомных и полициклических соединений, углеводородов гибридного строения, практически полным отсутствием легкокипящих топливных фракций. Переработка тяжелых нефтей на действующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) обусловлена высокими процентными нормами эксплуатационных затрат, оборотных средств и, в целом, большими капиталовложениями. В странах, успешно осваивающих месторождения тяжелых нефтей, на стадиях их подготовки к транспортировке и дальнейшей переработке, как правило, используются технологии облагораживания состава, заключающиеся в удалении асфальто-смолистых компонентов, серо- и металлосодержащих соединений, увеличении количества целевых светлых дистиллятных фракций. Ограничивающим фактором в разработке технологий переработки тяжелых нефтей является недостаточная изученность влияния термобарических параметров низкотемпературного крекинга, состава катализаторов и свойств реакционной среды на степень превращения компонентов тяжелого углеводородного сырья.

Вовлечение тяжелых нефтей в общий объем перерабатываемого углеводородного сырья по традиционным схемам отечественных НПЗ без предварительного облагораживания состава приводит к значительному увеличению производства тяжелых остаточных фракций. В настоящее время наиболее перспективными и эффективными способами увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков до 90 % и выше являются различные

варианты крекинга, отличающиеся катализаторами, температурой проведения процесса и давлением водорода. Сдерживающими факторами широкомасштабного применения технологий гидрокрекинга нефтяных остатков являются короткий срок службы катализаторов из-за высокой концентрации смолисто-асфальтеновых веществ, являющихся каталитическими ядами, а также высокий расход водорода, проблемы отделения каталитических систем и их регенерации, что в целом приводит к снижению рентабельности данных процессов. Одним из вариантов решения проблемы интенсификации термической деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с удалением коксообразных соединений из реакционной смеси является использование добавок, характеризующихся высокими адсорбционными свойствами. Наиболее доступными соединениями, используемыми в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья, являются угольные добавки. Увеличение адсорбционной способности данных добавок достигается за счет различных вариантов их активации и модификации, которые приводят к увеличению общей площади, объема мезапор и обогащают поверхность соединениями, интенсифицирующими термолиз смолисто-асфальтеновых компонентов. В связи с этим, важными и актуальными представляются исследования, направленные на изучение влияния активации и модификации угольных добавок на процессы термической переработки тяжелого углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной программы Фонда содействия инновациям в рамках гранта договор № 2080ГССС15-L/88578 от 02.10.2023.

#### **Степень разработанности темы исследования.**

В настоящее время интерес к переработке нетрадиционных углеводородных ресурсов значительно возрастает. Исследование научной литературы показало рост внимания исследователей к высокомолекулярным компонентам тяжелых нефтей и остаточных нефтяных фракций, однако, несмотря на активное изучение, каталитические превращения этих компонентов до сих пор остаются недостаточно исследованными. Исследования в данном направлении ведутся

научными группами, как в России: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (г. Москва), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань), так и за рубежом: Университет Калгари (UCalgary, Канада), Ньюкаслский университет (Newcastle University, Великобритания), Топсе (Topsoe, Дания), Лионский университет I им. Клода Бернара (UCBL, Франция), Китайский нефтяной университет (CUP, Китай) и др. Несмотря на большое количество ранее выполненных научно-поисковых работ, знания о реакционной способности и отличительных особенностях превращений высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья в зависимости от состава реакционной среды и термобарических параметров процессов имеют разрозненный и часто противоречивый характер. Остаются не выявленными особенности взаимосвязи состава и текстурных параметров добавок процессов крекинга на глубину и селективность превращения асфальто-смолистых и гетероатомных компонентов.

**Цель работы:** выявление закономерностей превращений тяжелой нефти и нефтяного остатка в процессах крекинга в присутствии угольных добавок, модифицированных оксидами Ni/Al и Ni/Fe.

**Задачи исследования:**

1. Изучение взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок от условий активации.
2. Модификация угольных добавок импрегнированием оксидами для увеличения сорбционной способности по отношению к асфальтовым ассоциатам и повышения термической стабильности.
3. Изучение превращений компонентов тяжелой нефти в процессе низкотемпературного крекинга на развитой поверхности угольных добавок.

4. Исследование влияния модификации угольных добавок на процесс гидрокрекинга гудрона.

5. Разработка блок-схемы установки крекинга тяжелого нефтяного сырья.

#### **Научная новизна работы.**

Впервые установлено, что активация и модификация угольных добавок оксидами Ni/Al и Ni/Fe позволила создать необходимое поровое пространство, за счет направленного формирования пор с размерами от 10 до 100 нм, которое обеспечивает увеличение сорбционной емкости по отношению к асфальтенам более чем в 1,5 раза и увеличивает термостабильность угольной добавки.

Впервые показано, что использование в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Fe, приводит к значительному увеличению степени превращения асфальтенов, что связано с проявлением синергетического эффекта, заключающегося в сорбции смолисто-асфальтеновых веществ на поверхности добавки и последующем действии металлов Ni/Fe, интенсифицирующих реакции крекинга и гидрирования.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Определены оптимальные условия активации угольных добавок с получением развитого порового пространства и последующей модификацией импрегнированием оксидами Ni/Al и Ni/Fe с получением максимально возможного объема пор с диаметрами от 10 до 100 нм, соизмеримыми с размерами асфальтеновых ассоциатов, обеспечивающими увеличение сорбционной емкости более чем в 1,5 раза. Это позволяет повысить эффективность процессов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Показано, что при крекинге тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в субкритическом водном флюиде при температуре 356 °С и давлении 17 МПа применение угольной добавки, импрегнированной оксидами Ni/Al, приводит к увеличению содержания в составе продуктов насыщенных углеводородов, а оксидами Ni/Fe – к увеличению количества ароматических углеводородов. На основании экспериментальных данных предложена блок-схема крекинга тяжелой нефти.

Применение субкритического водного флюида позволяет не только эффективно проводить крекинг тяжелой нефти, но и дает возможность регенерировать отработанную угольную добавку за счет ее высокой термостабильности.

Проведение гидрокрекинга гудрона АО «ТАИФ-НК» в более мягких условиях при 450 °С в присутствии угольной добавки, модифицированной оксидами Ni/Fe, обеспечивает увеличение степени превращения асфальтенов до 72,5 % и наибольший выход жидкого продукта – 87 %.

### **Методология и методы исследования.**

Методология исследования состояла из стандартных методик оценки количества и свойств асфальтенов в составе тяжелых нефтей и гудронов; анализа порового пространства угольных добавок, прошедших стадии активации, их модификации оксидами металлов известными методами соосаждения из водных растворов соответствующих солей и определения их сорбционной емкости; анализа исходного сырья и продуктов крекинга тяжелой нефти и гудрона в присутствии модифицированных угольных добавок. В качестве методов исследования использовались жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК-Фурье спектроскопия, термический анализ, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- сравнительный анализ порового пространства угольных добавок, определяющий возможность их использования в крекинговых процессах глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья;
- особенности состава и текстурных свойств угольных добавок, модифицированных оксидами металлов Ni/Al и Ni/Fe;
- методология оценки сорбционной емкости угольных добавок по отношению к асфальтенам тяжелого нефтяного сырья;
- выявленные особенности в изменениях компонентного, углеводородного составов продуктов крекинга тяжелой нефти Ашальчинского



месторождения в присутствии угольных добавок, модифицированных оксидами Ni/Al и Ni/Fe, при температуре 356 °С и давлении 17 МПа;

- блок-схема низкотемпературного крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде;
- данные о влиянии модификации угольной добавки оксидами металлов Ni/Fe на состав продуктов гидрокрекинга гудрона в интервале температур 435 – 460 °С при давлении 17 МПа.

**Степень достоверности полученных результатов.** Результаты анализа объектов получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных методов исследования, обработка полученных данных проводилась с использованием методов математической статистики. Достоверность научных положений и выводов обеспечивается достаточным объемом экспериментальных исследований, сопоставимостью экспериментально полученных зависимостей с литературными данными.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы были представлены на конференциях: XV Всероссийская научно-практическая конференция «Нефтепромышленная химия» (г. Москва, 2020); XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 2021); Всероссийская научная конференция с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М. Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А. Трофимука «Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI век» (г. Новосибирск, 2021); 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2022» (г. Москва, 2022); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2022); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2022); Международная научно-практическая конференция «Глубокая переработка

тяжелых нефтей и нефтяных остатков» (г. Казань, 2022); XIV Международный молодежный научно-практический конгресс «Нефтегазовые горизонты» (г. Москва, 2022); XV научно-практическая конференция Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых (г. Москва, 2022); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией России, 2 статьях, входящих в базу Scopus, а также в 11 тезисах докладов на конференциях различного уровня и 1 патенте.

**Личный вклад автора** заключается в формулировании цели и задач; подготовке и проведении исследований; определении оптимальных условий активации угольных добавок и их модификации; интерпретации полученных экспериментальных результатов и подготовке публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 242 наименований. Работа изложена на 143 страницах, включая 18 таблиц и 36 рисунков.

## **1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

В аналитическом обзоре рассмотрены современные каталитические технологии переработки тяжелого нефтяного сырья, изучены особенности носителей каталитических систем, критерии выбора угольных добавок, способы активации и импрегнирования. Представлены результаты исследований каталитического превращения различных видов тяжелого нефтяного сырья, таких как асфальто-смолистые, полиароматические и гетероатомные соединения.

### **1.1 Состав и физико-химические свойства тяжелого нефтяного сырья в процессах переработки**

Изучение превращений высокомолекулярных углеводородов нефти является сложным процессом, требующим комплексного исследования с последующей систематизацией и классификацией. Понимание процессов превращения углеводородов, как в условиях переработки, так и в природных условиях имеет фундаментальное значение для разработки технологий переработки и улучшения производственных процессов. Углеводороды подвергаются воздействию множества факторов как в природных, так и в технологических процессах. Поэтому важно изучать влияние каталитических добавок на компоненты нефти, их селективность, а также сорбционные свойства углеводородов к минералам породы и неорганическим соединениям.

Оценка запасов и ресурсов традиционных нефтяных углеводородов решает важнейшую экономическую задачу в мире и составляют более 1757 млрд баррелей по данным Международного энергетического агентства, в России их запасы составляют 107,8 млрд баррелей. Наблюдается стремительное сокращение ресурсов легкой нефти, которую можно легко и выгодно перерабатывать, и одновременный рост запасов тяжелых нефтей и нефтяных отходов (Рисунок 1.1).

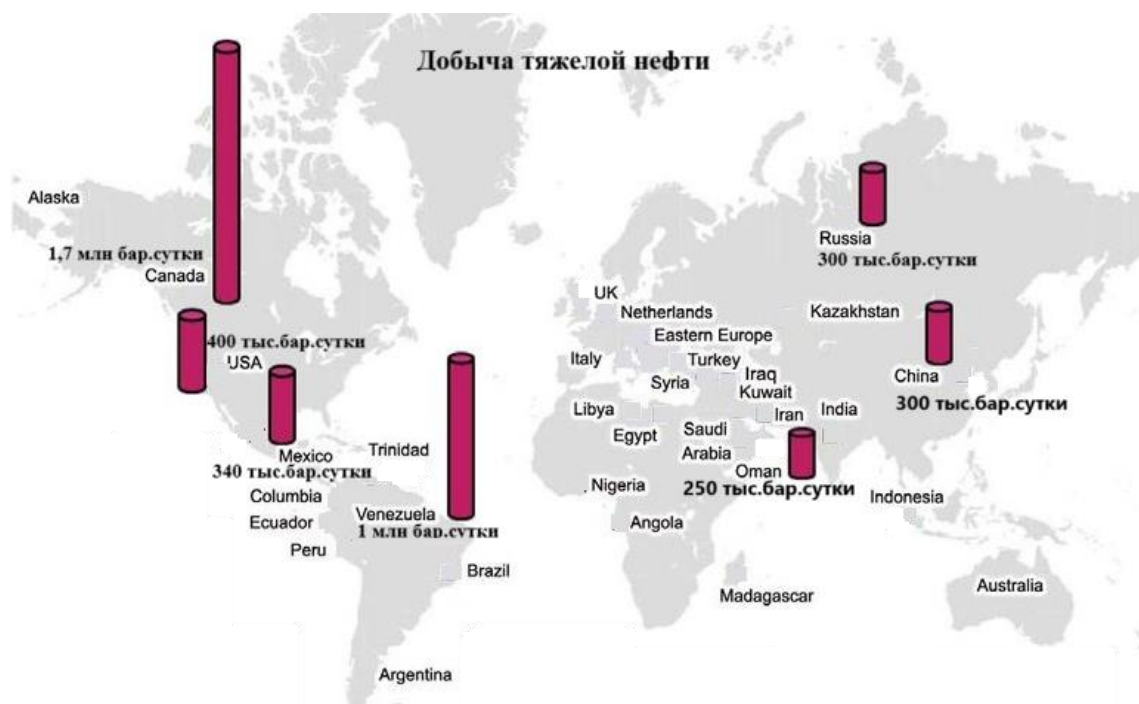


Рисунок 1.1 – Крупнейшие месторождения добычи тяжелой нефти

По мнению экспертов, объем мировых запасов тяжелой нефти превышает 810 миллиардов тонн, в России геологические залежи тяжелых нефтей превышает 6-7 млрд тонн, значительные ресурсы, которые способны решить проблему снижения добычи традиционного углеводородного сырья, а успешный опыт извлечения обуславливает перспективность их вовлечения в переработку [1].

### 1.1.1 Состав тяжелого нефтяного сырья

Состав нефтяных углеводородов формируется в зависимости от типа исходного органического вещества, термобарических условий, литологии пород. Изучение природных процессов, приводящих к образованию нефти, сосредотачивается на молекулярных схемах превращения углеводородов, адсорбционных и поверхностных явлениях. В основе концепции неорганических поверхностных химических соединений, предложенной Шиловым Н. А., лежит идея о наличии промежуточного этапа между молекулярной адсорбцией и стандартной химической реакцией. В рамках этой теории утверждается, что химические реакции, происходящие на поверхности, не приводят к появлению

новых веществ, так как атомы, участвующие в реакции, остаются связанными с другими атомами, образующими кристаллическую структуру. Поверхностные соединения не выделяются в виде новой фазы, но обладают свойствами обычных атомных соединений и могут быть представлены как радикалы на поверхности твердого тела.

Структурно-групповой состав тяжелые нефти (ТН) классифицируется на парафино - нафтено-ароматические, нафтено - ароматические нефти и ароматические в которых содержание смол и асфальтенов колеблется с 10 % и достигает 20 % (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация тяжелых нефтяных продуктов

| Тяжелые нефтяные продукты | Плотность                 | Градусы API |
|---------------------------|---------------------------|-------------|
| Тяжелые нефти             | 0,921 г/см <sup>3</sup>   | 10,0 - 22,2 |
| Сверхтяжелые нефти        | > 1,000 г/см <sup>3</sup> | < 10        |
| Нефтяные остатки - Гудрон | 1,030 г/см <sup>3</sup> . | < 10        |
| Природные битумы          | 1,500 г/см <sup>3</sup>   | > 10        |

Разработка месторождений, содержащих тяжелую нефть, экономически нецелесообразна без применения современных технологий переработки.

Переработка тяжелых нефтяных остатков дает фракции с высоким содержанием смол, асфальтенов, серы и металлов [2-4]. Тяжелые нефтяные фракции, в отличии от легких нефтей, это сложная смесь различных веществ, в которой преобладают углеводороды с большим количеством атомов в молекуле. Кроме того, в составе тяжелых нефтяных продуктов есть органические соединения, содержащие серу, азот, кислород и металлы [5]. Основу ТН составляют углеводороды (УВ) различных строений, от алканов до высококонденсированных ароматических структур [6]. В тяжелых нефтях типа А наиболее широко представлены высокомолекулярные алканы нормального строения, а также изопреноидные алканы регулярного и не регулярного строения

[7]. Основная масса высокомолекулярных соединений состоит из смолисто-асфальтеновых веществ. Смолисто-асфальтеновые соединения — это сложная смесь, состоящая из множества компонентов. Она включает в себя высокомолекулярные углеводороды и гетеросоединения, которые содержатся в тяжелых нефтях. Эти соединения включают в себя не только углерод и водород, но и такие элементы, как сера, азот, кислород и металлы. Смолы представляют собой конденсированные циклические структуры, имеющие длинные боковые цепи. Их молекулярная масса составляет 600–700. Асфальтены — это полициклические ароматические конденсированные системы с короткими боковыми цепями. Их молекулярная масса составляет 2000–3000 и более [8]. В углеводородной части смолисто-асфальтеновых соединений присутствуют карбоксилсодержащие соединения ( $-\text{COOH}$ ). Основными составляющими являются циклогексанкарбоновые кислоты и их производные, а также смешанные нафтоароматические соединения. В составе также присутствуют циклические кетоны, такие как флуоренон, сложные эфиры и высокомолекулярные простые эфиры, включающие как алифатические, так и циклические структуры.

Основные компоненты смол включают конденсированные циклические структуры, такие как ароматические, алкановые и гетероциклические кольца, связанные короткими алифатическими связями [9]. Состав смол характеризуется содержанием углерода в диапазоне от 79 % до 87 %, водорода — от 8,5 % до 9,5 %, кислорода — от 1 % до 10 %, серы — до 2 %, а также наличием других элементов, включая металлы, таких как ванадий (V), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), хром (Cr), магний (Mg). Молекулярная масса смол варьируется в пределах от 300 до 2500 а.е.м (рисунок 1.2) [10].

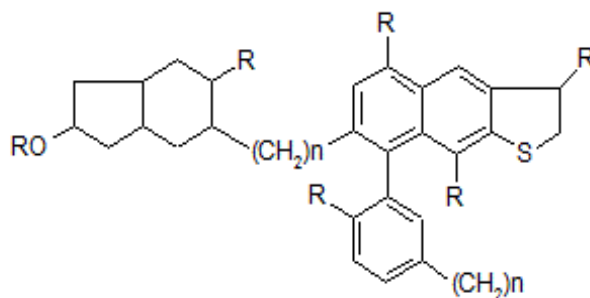


Рисунок 1.2 – Структурная молекула смол, предложенная С.Р. Сергиенко

По растворимости, смолы тяжелых нефтей, разделяются на бензольные (I) и спиртобензольные (II) [11]. Многие ученые полагают, что смолы являются промежуточными соединениями между маслами и асфальтенами [12,13].

Смолы характеризуются более низкой степенью конденсации, меньшей молекулярной массой и более высоким содержанием водорода по сравнению с асфальтенами [14]. Они обладают высокой растворимостью в нефтяных углеводородах, что способствует формированию относительно устойчивой системы, включающей асфальтены, смолы и углеводородные компоненты (масла). В определенной степени они выполняют функцию стабилизаторов, предотвращая процесс агрегации асфальтенов в тяжелых нефтях и остаточных продуктах.

В последние годы научные исследования сосредоточены на изучении состава, структуры и химических свойств асфальтенов — ключевых компонентов тяжелых нефтяных фракций. Эти высокомолекулярные вещества представляют собой наиболее сложную часть тяжелых нефтей и нефтяных остатков [15]. Уровень повторяемости асфальтенов, а также соотношение ароматических, нафтеновых и гетероциклических фрагментов в их составе, равно как и степень их структурной «компактности» [16], с молекулярной массой от 1200 до 200000 а.е.м., плотностью более 1 г/см<sup>3</sup>. Элементный состав асфальтенов можно описать так: углерод — до 84 %, водород — до 8,5 %, сера — до 8,3 %, кислород — до 6 %, азот — до 1 % [17]. Асфальтены — это сложные органические вещества,

представляющие собой двумерные структуры, которые состоят из конденсированных ароматических и нафтовых колец. В этих структурах часть атомов водорода замещена метильными группами и короткими углеводородными цепями, состоящими из атомов углерода с номерами от двух до четырех [18,19].

Гипотетическая молекула асфальтена и ее пространственная ориентация избранена на рисунках 1.3 и 1.4.

Частица асфальтена в молекулярном своем строении практически не существует, а имеет чаще слоисто-блочное строение, и состоит из более 3 фрагментов (рисунок 1.5), которые расположены параллельно друг друга на расстоянии от 0,35 до 0,37 нм. Частицы асфальтенов имеют форму до пяти слоев, близкую к сферической, их диаметр составляет от 1,5 до 1,8 нанометров [22]. В результате исследования авторы определили устойчивость образовавшихся димеров асфальтенов, проанализировав взаимодействие ароматических колец в их молекулах. Оказалось, что на силу связывания и ориентацию молекул в комплексе влияет не только количество ароматических колец, но и наличие гетероатомов и длина алифатических цепей. Эти факторы определяют распределение электронной плотности на поверхности молекул.

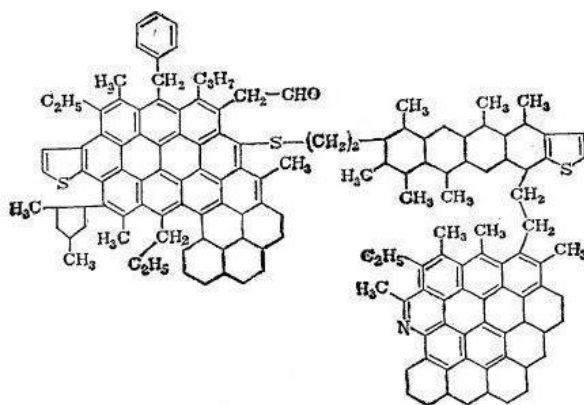


Рисунок 1.3 – Предположительная молекула асфальтена [20]

Исследование данных, полученных в работе [23], демонстрирует, что в системах, содержащих асфальтены, наиболее эффективны взаимодействия между алифатическим боковым радикалом и полиароматическим ядром (так называемые  $\theta$ - $\pi$  внутри- и межмолекулярных взаимодействия).



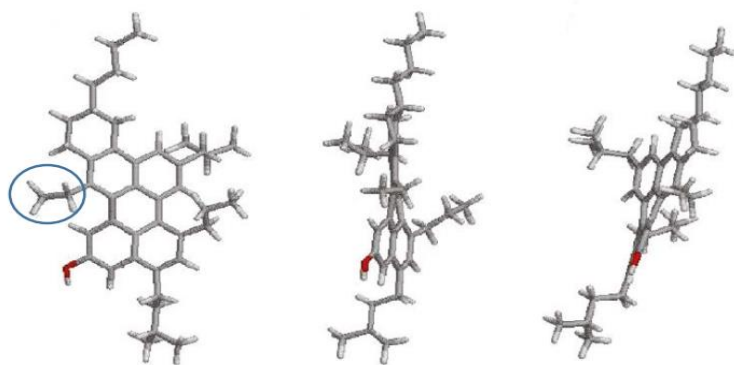


Рисунок 1.4 – Пространственная структура типичной молекулы асфальтена с разных углов зрения [21]

Однако, причиной агрегации асфальтенов являются  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими кольцами. Асфальтены — это ключевые элементы, которые придают структуру нефтяным дисперсным системам (НДС). Они способствуют образованию отложений при транспортировке и переработке нефти. [24], при увеличении концентрации асфальтеновых растворов и изменении температуры, ассоциируют, и структурируют нефтяные системы [25].

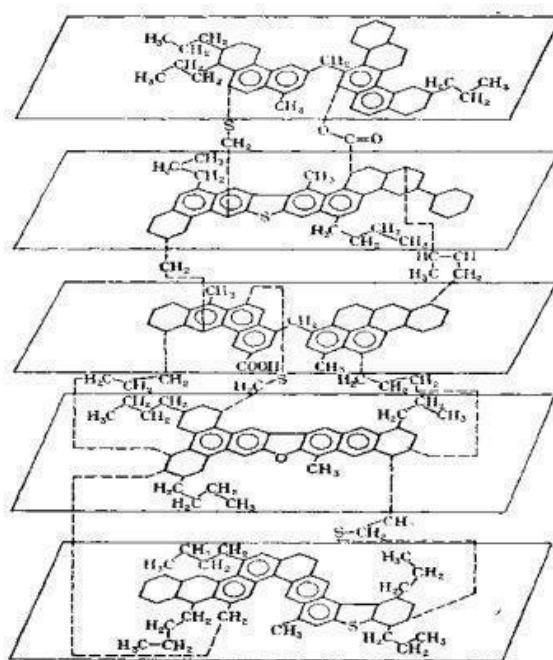


Рисунок 1.5 – Асфальтовый кластер состоящий из 5 молекул

Молекулы асфальтенов имеют свойство самоагрегироваться в растворе, что приводит к увеличению молекул от мицелл до кластеров [26, 27]. Асфальтены, в присутствии смол не образуют большие мицеллоподобные структуры, т.к. смолы закрывают активные участки асфальтенов, что препятствует процессу самоорганизации асфальтеновых молекул.

Асфальтеновые агрегаты состоят из совокупности плоскостей из ароматических колец, расположенных друг под другом, и образуют кластеры, с короткими – С4 или длинными боковыми цепями – С16 могут образовывать плотные наноагрегаты, тогда как молекулы с промежуточной длиной цепи – С8 и С12 не могут (рисунок 1.6). Эта тенденция является результатом баланса между взаимодействиями с участием полиароматических ядер ( $\pi$ – $\pi$ ), с одной стороны, и между полиароматическим ядром и алифатической цепью ( $\pi$ – $\theta$ ) или между алифатическими цепями ( $\theta$ – $\theta$ ) с другой стороны.

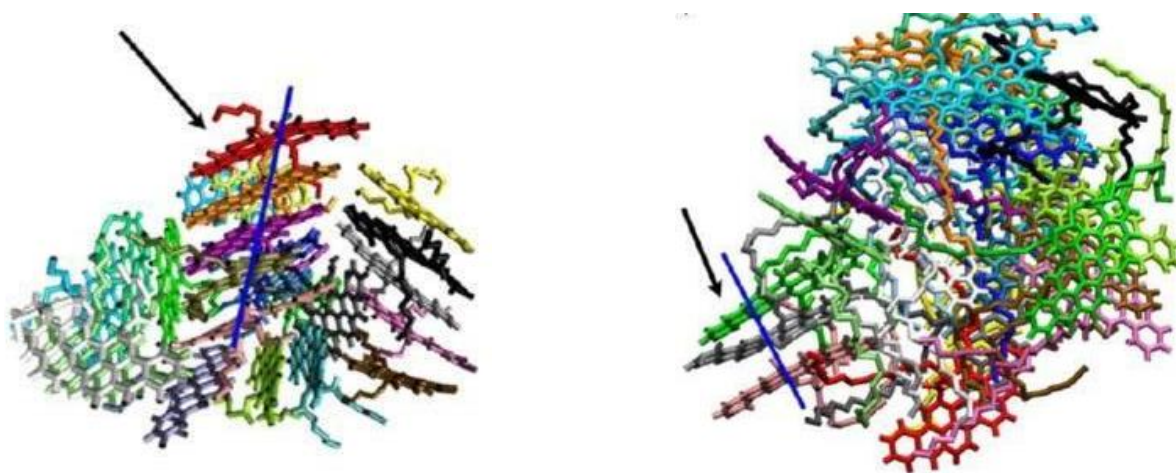


Рисунок 1.6 – Молекулярное моделирование молекулы асфальтена, где стрелкой указаны кластеры [28]

В процессе создания каталитических систем важно учитывать размер пор и характеристики асфальтенов. В работах [29–31] была предложена модель, которая позволяет выделить четыре состояния асфальтенов: элементарные молекулы (до 2 нм), мицеллы (5–12 нм) и агрегированные кластеры (до 100 нм). Молекулярная

структура асфальтенов представляет собой сложную систему, в которой ароматические фрагменты соединены с алифатическими цепочками. В процессе формирования кристаллита некоторое количество плоских ароматических частей соединяются друг с другом с помощью водородных связей. С увеличением концентрации данные частицы образуют мицеллы, которые, в свою очередь, объединяются в более крупные агрегаты. Эти разнообразные структуры могут оказывать различное взаимное влияние. В среднем молекулярная масса образований составляет для слоев (плоскостей) - 1000-4000, для частиц - 4000 - 10000 и для мицелл - 40000-40000000 [32, 33]. Учитывая сложное строение смолисто-асфальтеновых ассоциатов в тяжелых нефтях для их превращения в более легкие углеводороды в процессах переработки является затруднительным.

В работе [34] изучен размер и фрактальная размерность агрегатов асфальтенов. Асфальтены образовывали логнормальное распределение по размерам со среднеобъемным диаметром от 10 до 100 микрометров, в основном в зависимости от содержания н -гептана. Средний размер агрегатов увеличивается с увеличением содержания н -гептана, но достигает плато при содержании н -гептана 70–80 масс. % . При более высоких содержаниях н -гептана, примерно до 75 масс. % н-гептана, агрегаты оставались компактными, но становились более трехмерными. Результаты соответствовали одновременным процессам зародышеобразования, роста и флокуляции, когда осаждающийся материал изначально был липким, но со временем терял свою липкость. Потеря липкости была подтверждена измерениями поверхностной силы сцепления.

Присутствие асфальто-смолистых веществ в нефтепродуктах отрицательно влияет на качество тяжелых нефтей в следствии термообработки они выступают ядром коксообразования и приводят к образованию большого количества карбонизированных отложений на всех доступных поверхностях. Существует несколько методов переработки тяжелых нефтепродуктов, и одним из наиболее эффективных является крекинг, который осуществляется в присутствии водорода при повышенном давлении [35]. Технология VCC (Веба-Комби-Крекинг) переработки тяжелых нефтяных остатков под высоким давлением. Включает

гидрокрекинг для превращения тяжелых фракций в легкие углеводороды и последующую парофазную гидрогенизацию синтетической нефти для достижения нужных высококачественных нефтепродуктов. Для адсорбции асфальтеновых ассоциатов на первой стадии процесса VCC используются различные добавки углерода.

### **1.1.2 Химические свойства и реакционная способность компонентов тяжелого нефтяного сырья**

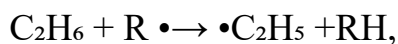
В мире накоплен огромный теоретический и экспериментальный материал, полученный при разработке методов добычи нетрадиционных тяжелых углеводородных ресурсов, и в значительно меньшей степени решены вопросы, связанные с их переработкой. По своему составу тяжелые нефти отличаются практическим отсутствием светлых топливных фракций [36]. Как правило на нефтеперерабатывающих предприятиях тяжелые углеводородные ресурсы смешиваются с легкими нефтями ухудшая качество последних, при этом повышаются затраты на переработку (увеличивается нагрузка на дорогостоящие вторичные процессы). С другой стороны, одна из наиболее важных задач в нефтеперерабатывающей промышленности связана с достижением глубины переработки более 95 %, что осложняется вовлечением в переработку тяжелых и тяжелых нефтей. Стоит отметить, что несмотря на почти полувековой опыт освоения тяжелого нефтяного сырья, до сих пор не удалось решить проблему их эффективной и рентабельной переработки.

При разработке методов переработки тяжелых нефтей чаще всего изучаются различные варианты термических процессов, отличающихся высокой степенью превращения асфальто-смолистых веществ 70-80 %, таких как, каталитический крекинг, висбрекинг, коксование, гидрокрекинг [37-39].

Связи с современным уровнем развития термических процессов нефтяного сырья, изучают поведение его переработки при высоких температурах, различных индивидуальных углеводородов, нефтяных фракций и их остатков. В процессе переработки тяжелого нефтяного сырья определить глубину превращения

затруднительно, так как сложность химического состава сырья не позволяет идентифицировать его не превращенную часть. При глубоком процессе переработки, значительную роль преобладают тяжелые углеводороды и их превращения. Протекание процесса определяют исходя из изменения  $\Delta G$  - энергии Гиббса (изобарно - изотермический потенциал), чем меньше энергия, тем выше стабильность углеводородов.

При крекинге насыщенных углеводородов характерен распад C–H связей, этан и пропан подвержены реакции дегидрирования, по мере увеличения молекулярной массы углеводородов его термическая стабильность уменьшается и преобладающими реакциями становятся распад молекул по C–C связи. Цепной механизм по Ф.Райсу говорит о том, что  $\Delta G$  у C–C связи меньше, чем C–H, в первую в процессе взаимодействия по указанной связи образуется свободный радикал, характеризующийся наличием неспаренного электрона:  $\bullet\text{CH}_3$ ,  $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$  и т.п. при крекинге сложные органические соединения быстро разлагаются на компоненты с меньшей массой, которые реагируя с углеводородами, отщепляют водород.



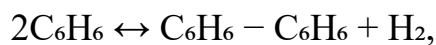
далее радикал реагирует с новыми молекулами углеводородов:



Свободные радикалы при определенных температурах инициируют химические реакции с углеводородами такие как  $\text{H} \bullet$ ,  $\bullet\text{CH}_3$ ,  $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ .

Теория радикалов позволяет более точно предугадывать состав продуктов распада насыщенных углеводородов при а.т.м давлении (таблица 1.2).

Ароматические углеводороды при крекинге имеют достаточно высокую стабильность, например, бензольное кольцо, переходит в дифенил с выделением водорода:



также образуются полифенилы, смолисто-асфальтеновые вещества и кокс. В процессе крекинга, помимо основного продукта деструкции — водорода, в выделяемых газах также присутствуют насыщенные углеводороды.

Таблица 1.2 – Относительная скорость взаимодействия радикалов с атомами водорода по Ф.Райсу

| Температура, °C | $\cdot\text{CH}_3$ | $\cdot\text{CH}_2$ | $\cdot\text{CH}$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------|
| 300             | 1                  | 3                  | 33               |
| 600             | 1                  | 2                  | 10               |
| 1000            | 1                  | 1,6                | 5                |

Это можно увидеть, если изучить часть молекулы исходного бензола, который подвергается разрушению. Помимо бензола при крекинге образует динафталин и газ, богатый водородом, является нафталин. В полициклических углеводородах при высоких температурах крекинга происходит разрыв алкильной цепи в реакции дегидрирования.

Таким образом, при переработке тяжелого нефтяного сырья определение глубины превращения может быть затруднительным из-за сложности химического состава. Глубокий процесс переработки характеризуется преобладанием тяжелых углеводородов и их превращений. Однако для более точного определения глубины превращения и протекания процесса переработки тяжелого нефтяного сырья необходимы дополнительные исследования и методы анализа.

### 1.1.3 Катализаторы в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья

Для сохранения высокой степени конверсии смолисто-асфальтеновых компонентов разработаны катализаторы для переработки тяжелого нефтяного сырья, включающие такие металлы, как кобальт, никель, железо, медь и серебро [40-46] увеличивая их кратность соотношения катализатора к сырью. В настоящее время. Чтобы обеспечить сохранность активных участков катализаторов, процессы переработки тяжелых нефтяных фракций осуществляются под высоким давлением с использованием водорода. Кроме того, в состав катализаторов

включаются гидрирующие металлы. В дисперсных без носителей или промотированных металлических катализаторах же содержатся поры как и сами металлы имеют зернистую структуру.

Подбор активных катализаторов для промышленных решений одна из важных и трудоемких задач, однозначного метода подбора для проведения того или иного процесса еще не выявлены. В поисках подходящих катализаторов идут эмпирическим путем, выбирая те катализаторы, которые уже применяются в процессах схожих реакций. Наиболее востребованные катализаторы для переработки веществ со сложным составом такие как:

- алюмосиликаты и окись алюминия с добавками в составе:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO - MoO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ .

Окись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существует в нескольких модификациях, и обладает дегидрирующими свойствами. Наиболее используемые в катализе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получаемая синтетическим путем обезвоживания гидроокиси и имеет кубическую решетку (рисунок 1.7а) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , встречающийся в природе в виде ряда минералов, в частности корунда и имеет ромбическую решетку (рисунок 1.7б). При деструктивном гидрировании применяется в качестве катализатора алюмосиликат – самостоятельно и с добавками Ni, Pt, Pd.

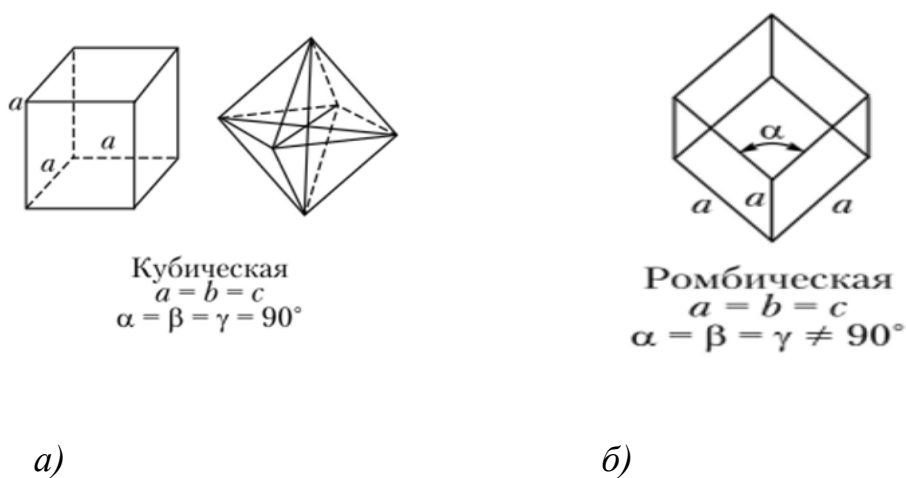


Рисунок 1.7 – Аллотропия окиси алюминия

Синтетические  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализируют дегидратацию с высокими выходами при температурах 400 °С, причем активность алюмосиликатов повышается по

мере увеличения количества окиси алюминия в катализаторе (отщепления водорода от молекулы органического соединения)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  белее устойчив, при прокаливании выше  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - не гидратируется. Гидратированные формы оксида алюминия демонстрируют высокую каталитическую активность и широко используются в процессах деструктивного дегидрирования, дезалкилирования и крекинга углеводородов.

Наиболее часто используемые катализаторы, содержащие алюминий, — это синтетические алюмосиликаты, глины и бокситы. Окись алюминия и алюмосиликаты является незаменимой частью важных промышленных процессов в качестве катализаторов переработки нефти.

Каталитические процессы с алюмосиликатными катализаторами приводят к выходу бензина до  $\sim 50\%$ .

- Железо представляет собой кубическую кристаллическую структуру, в мелкодисперсном состоянии обладает повышенной реакционной способностью. Также железо в разных модификациях: Fe, Fe на угле,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeS, боксит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , участвует в каталитических реакциях.

В процессах переработки нефтяных остатков в среде водорода используют Fe или гидроокись железа на угле при температуре  $470$ - $480^\circ\text{C}$ , полученные продукты невысокого качества - бензин и газойль. Железосодержащие катализаторы обладают свойствами увеличивать микропоры в носителе.

- Никель встречается в каталитических процессах чаще всего в металлической форме, также встречаются сульфиды, окислы, гидроокись, карбонилы.

В переработке гудрона, нефти, тяжелого газойля в токе водорода используют  $\text{NiO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiO}_2$ . Для получения бензиновых фракций используют Ni на активированном угле, полученный пропитыванием носителя солями нитрата.

Для переработки технического сложного сырья сложного состава для крекинга в литературе описаны случаи применения  $\text{NiS}$ - $\text{WS}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для



нефтяной фракции и керосиновой NiO с получением продуктов не содержащих ароматические, сернистые и смолистые соединения.

Никелевые катализаторы имеют более ярко выраженные реакции гидрирования, кратной C=C связи в олефинах диенах, цикленах, боковых цепях алкилциклов, ароматических соединений и их производных. Согласно [47] NiO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - вызывает увеличение каталитической активности. В литературе описан процесс гидрокрекинга цикланов и фенолов в присутствии сульфида никеля на носителях.

Делая вывод по VIII группе - Ni и Fe активны по отношению к реакциям гидрирования кратной C=C-, C=O-связями, C≡N- связи в олефинах, диенах, цикленах, боковых цепях алициклов, ароматических соединений и их производных. Катализаторы, восстановленные до металлов, проявляют более низкую каталитическую активность по сравнению карбонилами и солями. Каталитическая активность никеля выше, чем у элементов этой же группы.

Получение слоистых двойных гидроксидов возможно с помощью соосаждения и методов анионообмена. Каждый из этих методов имеет свои собственные модификации. В статье [48] помимо осаждения в водной среде описывается образование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) путем совместного осаждения в спиртовых растворах с образованием смешанных алкоксид/неорганических анион-интеркалированных материалов СДГ. Другие исследователи [49,50] описывают формирование СДГ путем пропитки ионами металлов из растворов солей металлов на поверхности оксида/гидроксида металла. При гомогенном осаждении один из реагентов медленно образуется на месте нерастворимого материала, что позволяет избежать сильного пересыщения при перемешивании реагентов и способствует формированию крупных и хорошо кристаллизованных частиц продукта [51]. Метод соосаждения через алюминат позволяет формировать СДГ непосредственно из раствора без отделения твердой фазы. В данном методе гидроксид алюминия сначала обрабатывается основанием, а затем добавляется соль, содержащая катион двухвалентного металла. Существуют различные методы анионного обмена для получения слоистых

двойных гидроксидов из предварительно синтезированных материалов другого состава, включая анионный обмен [52], метод золь-гель [53], процессы прививания и переукладки [54] и другие. Один из самых простых методов получения слоистых двойных гидроксидов - метод соосаждения, который предполагает одновременное осаждение солей металлов  $VII^+$  и  $VIII^+$  с раствором щелочи при определенной температуре и pH [55]. В работе [56] была исследована каталитическая активность Zn-Al слоистых двойных гидроксидов в фотодеградации красителя метилового оранжевого. После высушивания слоистого двойного гидроксида, полученного при катионном соотношении 4, уже наблюдался фотоокислительный эффект. При термообработке до 500 °C фотокаталитическая активность значительно увеличивалась за счет образования большего количества фазы ZnO. Аналогичные результаты, связанные с высокой степенью обесцвечивания на уровне 90 %, были продемонстрированы другими исследователями в фотокатализе метиленового синего. Было обнаружено, что близкий к щелочной среде pH повышает каталитическую активность слоистого двойного гидроксида Zn-Al [57]. При обжиге слоистого двойного гидроксида Ni-Al образуются оксиды Ni/Al, которые обладают высокой каталитической активностью [58] благодаря способности матрицы слоистых двойных гидроксидов равномерно размещать металлические элементы на атомарном уровне [59]. В работе [60] было изучено кинетическое поведение реакции парового реформинга с использованием слоистого двойного гидроксида Ni(II)-Al(III) (LDH) в качестве предшественника катализатора. В работе [61] исследована каталитическая активность Ni/Mo-катализаторов с носителями из мезопористого оксида алюминия и глинистого кремнезема с различными текстурными свойствами. Наличие мезопор в носителе (минеральной матрице) является необходимым условием повышения эффективности катализатора при крекинге крупных молекул, присутствующих в тяжелых остаточных фракциях. Текстурные свойства катализаторов оказали большое влияние на конверсию и состав продуктов: большое количество пор большого диаметра привело к более высокой конверсии смол и асфальтенов, что обеспечило лучшую диффузию

молекул асфальтенов. Для гидрокрекинга остатков в суспензионной фазе в работе [62] предложены мультиметаллические катализаторы. Исследования показали, что применение минеральных добавок, модифицированных металлами Mo и Ni, позволило снизить температуру гидрокрекинга остатка и повысить степень конверсии за счет синергетического эффекта между сульфидами Mo/Ni и минеральными компонентами.

Другие исследователи [63] указывали на необходимость мезо- и макропор в катализаторах реакций гидрокрекинга. Остаточное сырье с высоким содержанием асфальтенов требовало носителей с крупными порами, которые позволяли крупным молекулам проникать в поры к активным центрам, носитель катализатора с мелкими порами способствовал внешнему осаждению металла и углерода, что приводило к закупорке пор [64]. Существенным недостатком этих катализаторов является высокая цена на их производство, которая связана с применением дорогостоящих материалов (синтетических цеолитов,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также благородных металлов [65-72], а также благородных металлов (Pd, Pt, Cr, Mo, Re).

В ходе реакции смолисто-асфальтеновых составляющих с катализатором в тяжелых нефтяных продуктах происходит стремительное насыщение активных участков катализатора из-за реакций образования кокса и поглощения металлов (адсорбция на активных центрах Ni-VO порфериновых комплексах).

В процессах гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья еще в середине прошлого века широкое распространение получили оксиды  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и т.д., а также сероустойчивые катализаторы такие как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В настоящее время на опытно-промышленной стадии находится технология гидрокрекинга тяжелого остаточного нефтяного сырья в присутствии наноразмерных (ультрадисперсных) каталитически активных частиц [73]. В научной статье [74] провели исследование Кармальской тяжелой нефти (Республика Татарстан) авторы изучили влияние различных аморфных алюмосиликатов на состав продуктов крекинга в автоклавном реакторе. Показано, что различные каталитические добавки содержащие аморфные алюмосиликаты

Al-Si-1 (1,0 масс. %) и Al-Si-2 (0,5 масс. %), имеют размер пор 50Å и 70Å будет увеличивать выход легких фракций на 22-24 % при температуре ниже 360 °С и высокомолекулярных компонентов масел, смол и асфальтенов (размер молекулы 14 – 45 Å). Авторами выявлено, что различные текстурные характеристики Al-Si-1 и Al-Si-2 не меняют структуру средних молекул смол.

Процесс гидрокрекинга происходит в реакторах (сларри), где катализатор в виде наночастиц находится во взвешенном состоянии в реакционной смеси [75-77]. Эти наночастицы катализатора, а именно сульфиды и оксиды молибдена, кобальта, никеля и алюминия, образуются непосредственно в реакционной зоне из прекурсоров, которые содержатся в сырье в количестве от 0,001 до 0,05%. В качестве прекурсоров использовались соли металлов, содержащие аммоний и азот [78]. Преимуществом наноразмерных каталитических частиц, является их высокая активность и пространственная доступность для высокомолекулярных компонентов тяжелого остаточного углеводородного сырья. Как правило в конечных продуктах гидрокрекинга содержится до 85 % дистиллятных фракций, выкипающих до 550 °С, при этом степень десульфуризации превышает 70 % [79]. Каталитически активные частицы участвующие в процессе с адсорбированными соединениями типа карбенов и карбойдов, а также металлами V и Ni, и коксообразными веществами концентрируются в остаточных фракциях конечных продуктах, выкипающих при температурах выше 550 °С [80]. Использование угольных добавок в качестве носителей катализаторов гидрокрекинга, в отличие от  $\gamma$ -глинозема, смешанных оксидов, кремнеземов и минеральных алюмосиликатов, приводит не только к высокой конверсии смоло-асфальтеновых компонентов, но и к высокой степени десульфурации, денитрификации и деметаллизация до низкого коксообразования [81, 82].

Таким образом, в целях обеспечения высокой степени конверсии смолисто-асфальтеновых компонентов при переработке тяжелого нефтяного сырья были разработаны катализаторы, включающие различные металлы. Наиболее востребованные катализаторы для переработки сложных веществ, таких как тяжелое нефтяное сырье, содержат оксиды алюминия, никеля, железа и других

металлов. В настоящее время процессы переработки тяжелых нефтей проводятся при повышенных давлениях с использованием значительного количества водорода, для ускорения гидрирования в реакционную среду вводятся катализаторы, содержащие металлы. Это позволяет защитить активные центры катализаторов. Однако разработка новых эффективных катализаторов для переработки тяжелого нефтяного сырья остается актуальной задачей, направленной на повышение эффективности и экологичности процессов переработки нефти.

#### **1.1.4 Известные технологии переработки тяжелого нефтяного сырья**

Ресурсный потенциал тяжелых нефтей на планете во много раз превосходит прогнозируемые извлекаемые запасы традиционных углеводородов [83–87]. Постоянное совершенствование методов разработки пластов сделало их добычу выгодной для горнодобывающих компаний, что, в свою очередь, привело к увеличению плотности и вязкости углеводородного сырья, поступающего на перерабатывающие заводы, за счет увеличения содержания полиароматических и гетероатомных соединений, смол и асфальтенов [88–91]. На нефтеперерабатывающих заводах для переработки этих остатков часто применяют следующие процессы: многостадийную деасфальтизацию пропаном или другими растворителями; низкотемпературный крекинг (висбрекинг); замедленное коксование [92–99]. Технологии нефтепереработки, основанные на процессе деасфальтизации, не приводят к трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелого нефтяного остатка. Рассмотрим следующие из них:

***Каталитический крекинг***, важный процесс нефтепереработки тяжелого нефтяного сырья, проводится на алюмосиликатном катализаторе – цеолите, при температуре 500 - 600 °С. Во время процесса протекают такие реакции как - дегидрирование насыщенных углеводородов, циклизация линейных соединений, изомеризация, расщепление тяжелых и поликонденсация ароматических соединений до полициклических углеводородов [100]. Недостатком является то,

что при раскрытии ароматических и конденсации полициклических углеводородов образуется значительное количество кокса, что снижает активность катализатора, который в свою очередь является донором ионов водорода.

**Висбрекинг**, процесс неглубокого термического крекинга тяжелого нефтяного сырья, производящий углеводородное сырье низкой вязкости, сырье подогревают в печи предварительно до 400 °С, с давлением незначительно превышающее атмосферное. Процесс проходит с добавлением пара, для отделения легких продуктов крекинга. Целью висбрекинга является снижение вязкости HOR [101]. Основным недостатком процесса является достаточно низкая степень конверсии, которую невозможно повысить в дальнейшем за счет изменения аппаратуры, технологических параметров или с добавлением катализаторов. Ограничивающим фактором использования замедленного коксования для переработки остаточных фракций тяжелых, высоковязких нефтей является высокое содержание металлов и серы в сырье, что неизбежно приводит к получению кокса худшего качества и ухудшению экологических показателей.

Установка **коксования** производит нефтяной кокс – тяжелый конденсированный продукт, содержащий больше 90 % углерода. Кокс используется в топливной, качестве топлива и металлургической промышленности, для извлечения металлов из руд. Температура процесса составляет 480 – 500 °С [102]. Процесс нацелен на получения нефтяного кокса, но в зависимости от сырья и предъявляемых требований потребителей, применяют различные методы коксования, которые удорожают и усложняют процесс, что и является значительным недостатком процесса.

В процессе **гидрокрекинга** тяжелого остаточного нефтяного сырья без применения катализаторов всегда происходит значительное образование кокса. Однако известно, что добавление 5 % частиц оксида никеля почти полностью предотвращает появление продуктов поликонденсации [103]. Гидрокрекинг представляет собой процесс каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья с использованием водорода. Процесс проходит при высоких давлениях и

температурах, с реакциями расщепления углеводородных молекул, гидрирования ненасыщенных соединений, с протеканием реакции десульфуризации, деазотирования деокигенизации и деметаллизации. Температура процесса от 400 до 500 °С и давлением 10 МПа с избытком водорода в системе. Главная угроза для катализаторов – наличие азота и металлов в сырье, т.к. азот склонен образовывать аммиак, который в свою очередь склонен разрушать каталитические центры катализаторов, для решения данной задачи создаются новые каталитические системы [104].

В процессе деятельности АО «ТАИФ-НК» был проведен анализ и оценка потенциальных технологий и производственных процессов, которые могут быть применены в будущем. Были рассмотрены технологии, доступные на рынке:

- Газификация по Фишеру-Тропшу, в присутствии катализаторов,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  преобразуются в жидкие углеводороды (Технология GTL).
- Гидрокрекинг на базе технологии в кипящем слое – LC-Fining и H-Oil от компаний Chevron-Lummus и Axens.
- Гидрокрекинг с суспендированным слоем добавки – Veba Combi Cracking (VCC) от компании KBR.
- Гидроконверсия на базе технологии ИНХС РАН РФ, разработанной академиком Хаджиевым С.Н.
- Технология замедленного коксования, а также японская технология Eureka (Chiyoda Corporation), выдающую нефтяной пек, с последующей глубокой гидроочисткой товарных продуктов от различных инжиниринговых компаний;
- Технология растворной деасфальтизации с последующим гидрокрекингом. Выбранная технология должна обеспечить конверсию гудрона до 95 %, максимальный выход светлых высококачественных и высококонкурентоспособных нефтепродуктов (показатель выхода светлых нефтепродуктов) в целом по нефтеперерабатывающему комплексу до 97 – 98 % [105].

Также следует отметить технологии, разработанные на основе процесса гидрокрекинга: H-Oil с эбуллиоскопическим слоем катализатора; LC-Fining, где могут быть использованы катализаторы на основе углеродных носителей, модифицированных металлами VI и VIII групп; процесс «Унифлекс» с железосодержащим ультрадисперсным катализатором; Эни-суспензия с ультрадисперсным микрокристаллическим сульфидом молибдена, диспергированным в сырье в виде неправильных кластеров со средним диаметром катализатора 0,5 – 2 мкм; Процесс CANMET с добавкой на основе сульфата железа. Конверсия остатков в светлые нефтепродукты в этих процессах, по разным данным, ограничивается 70 %. В Veba Combi Cracking (VCC) она достигает 90 – 95 %. Гидрокрекинг в шлам-реакторе VCC представляет собой хорошо известную технологию переработки тяжелого углеводородного сырья в ценные низкокипящие углеводородные фракции [106]. Процессы гидрокрекинга в суспензионной фазе в настоящее время изучаются во всем мире.

Высокоэффективные процессы крекинга тяжелого остаточного сырья, обеспечивающие конверсию до 95 % при сохранении максимального выхода целевого продукта – легких фракций, основаны на использовании водорода под высоким давлением и дорогостоящих катализаторов, что приводит к увеличению в себестоимости их производства [107-114]. Таким образом, основные проблемы при разработке катализаторов глубокой переработки НОР связаны с высоким содержанием в сырье серы и металлоорганических соединений, молекул смол и асфальтенов, что приводит к увеличению энергозатрат и, как следствие, к низкой рентабельности процесса гидрокрекинга. В работе [115] показана технология Veba Combi Cracker (VCC) с конверсией гудрона свыше 90 масс. %. Преимущества гидропереработки нефтяных остатков заключаются в использовании недорогих и одноразовых катализаторов и добавок с высокой удельной поверхностью. Добавки достигшие окончания срока службы, не представляют опасности для окружающей среды и не требуют специальной утилизации, в процессе эксплуатации установки Veba Combi Cracker



использованные добавки преобразуются в коммерческий продукт — пековый кокс, который подлежит дальнейшей реализации.

В патенте [116] описано изобретение суспензионнофазного гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья. Суспензионнофазный гидрокрекинг преобразует любые водородсодержащее и углеродсодержащее исходное сырье, производное от сырой нефти, синтетической нефти, угля, биологических способов и т.п., углеводородных остатков, таких как вакуумный остаток, атмосферный остаток, деасфальтированные остатки в присутствии водорода при температурах 400 °С до 500 °С и давлении от 10000 кПа до 27500 кПа. Авторы выделяют несколько способов суспензионнофазного гидрокрекинга в первой добавка содержит мелкие частицы, с распределением по размеру менее 500 мкм, во втором отдельное введение второй добавки со средним размером частиц в интервале от 400 мкм до 2000 мкм, и выведение продуктов реакции из реактора суспензионнофазного гидрокрекинга.

Авторами [117] описывается процесс гидрокрекинга, который в современной переработке делится на несколько типов: мягкий (степень конверсии от 10 до 30 масс. %, при температуре 380-425 °С и 5-6 МПа), селективный (от 30 до 50 масс. %, при температуре 300-400 °С и 3-7 МПа), глубокий (более 50 масс. % при температуре 330-360 °С и 3,5-5 МПа) и гидрокрекинг нефтяных остатков (до 95 масс. % при температуре не выше 550 °С). Авторы в работе [118] изучили активность дисперсных катализаторов на основе солей Mo, Ni, Fe и W в присутствии сульфидирующего агента и водорода в вакуумном остатке. В результате исследования в реакциях гидрокрекинга каталитическая активность синтезированных катализаторов возрастает в ряду:  $\text{MoS}_2$ ,  $(\text{MoS}_2 + \text{Ni}_7\text{S}_6)$ ,  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_0.25 \cdot \text{WO}_3$ . В статье [119] описывается технология гидрокрекинга в суспензионной фазе при температуре более 400 °С и давлении более 10 МПа, предварительно смешивают катализатор, а водород вводят снизу реактора. Катализатор, используемый в суспензионном процессе, в основном состоит из воды, маслорастворимые и твердые порошковые катализаторы. Большая часть

отработанного катализатора возвращается обратно в основной шламовый реактор с непрореагировавшими углеводородами. Есть необходимость целостного подхода к подготовке гибридного и многофункционального катализатора, который может реализовать мечту о высокой конверсии при оптимизированном водороде расход с наименьшим образованием смолы.

Авторы [120] провели исследование, облагораживания тяжелой нефти, в реакторе с неподвижным слоем, с использованием обработанного щелочью цеолита ZSM-5 в присутствии кислорода. Модифицирование цеолита использовалось для создания мезопор в структуре катализатора для облегчения массопереноса и уменьшения диффузионных ограничений. Авторы показали, что за счет подачи потока воздуха конверсия тяжелой нефти при температуре выше 350 °C увеличилась с 45,7 % до 58,1 %, процент легкой кондиционной нефти при наличии 5 масс. % кислорода в сырье – удвоился. Вязкость увеличилась с 40 % до 53 % в атмосфере азота. Окислительный крекинг увеличил количество образования кокса над катализатором, однако структурная стабильность катализатора не изменилась по сравнению с обычным процессом крекинга, и кристаллическая структура катализатора сохранялась после 5 часов работы.

В статье [121] изучена оценка активности мезопористого гетерогенного катализатора Al-MCM-41 при термической и каталитической обработки бразильской тяжелой нефти (14°API) с использованием термогравиметрии. Авторами статьи [122] исследованы основные технологии глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья в присутствии водорода, такие как H-Oil, LC-Fining в кипящем слое катализатора, MoCouk, Aurobon с использованием суспендированного тонкоизмельченного катализаторов in-situ, Veba Combi Cracking уголь пропитанный сульфатом железа, HFC, где в качестве катализатора используют отработанную добавку процесса гидрообессеривания остатков предварительно измельченную, и DRB, DSV где в качестве доноров водорода применяют нафтенy, переконденсированные и частично гидрированные полициклические ароматические соединения. Осуществлен гидрокрекинг

с природной глиной предварительно химически обработанной, для получения микропористой структуры, в процессе эксперимента и зафиксировали, изменение температуры при разных зависимостях, при давлении до 0,5 МПа и температуре 440 °С углеводородный состав конечных продуктов увеличивается с 31,39 до 61 масс. %, при температуре 400 °С катализатор не в полном объеме загрязняется коксом, крекинг проходит слабо, при температуре свыше 450 °С происходит увеличение газов в два раза и уменьшение выхода легких углеводородов так как с увеличением температуры скорость реакции возрастает быстрее, чем проходят реакции гидрирования.

В статье группа ученых [123] исследовали гудроны из 10 различных марок нефтей, по основным показателям при процессе гидрокрекинге гудрона в псевдоожигенном слое, можно сделать вывод о том, что в зависимости от вида сырья степень превращения может варьироваться от 55,3 - до 75 %. Установленные связи имеют научное обоснование. С одной стороны, процесс каталитического гидродесульфуривания происходит путем разрыва и гидрирования ароматических связей, что приводит к образованию и накоплению насыщенных углеводородов и повышению конверсии. С другой стороны, чем меньше ароматических компонентов содержится в исходном материале, тем меньше образуется ароматических растворителей, что способствует образованию агломератов, в последствии выпавшие в осадок, что приостанавливает конверсию до постоянного уровня осадка. Резюмируя, тяжелые нефти в работе узла по обезвоживанию и обессоливанию вызывают значительные трудности, для их переработки необходим новый подход.

Инновационный метод решения проблемы заключается в разработке доступных по цене каталитических систем, которые позволят снизить затраты на глубокую переработку остаточной тяжелой нефти без потери эффективности процесса [124]. Угли с высокой степенью пористости и развитой удельной поверхностью все чаще используются в качестве основы для каталитических систем при переработке тяжелых нефтей [125-130]. При гидрокрекинге для повышения степени превращения тяжелой нефти носитель пропитывают такими

металлами, как никель, молибден, хром и серебро [131-135]. В [136,137] показано, что при термокаталитической обработке в присутствии оксидов никеля и алюминия происходит значительное изменение структуры высокомолекулярных компонентов нефти.

Из рассмотренных классических способов переработки на нефтеперерабатывающих предприятиях оказываются неспособными эффективно перерабатывать вовлекаемое в переработку тяжелое трудноизвлекаемое углеводородное сырье [138,139]. В современном мире технологии, основанные на процессе гидрокрекинга тяжелых углеводородов, считаются наиболее эффективными с точки зрения соотношения затрат и качества получаемых продуктов [140,141].

Применение технологии коксования для глубокой переработки нефтяных отходов, в которых присутствует значительное количество металлов и серы в форме тиофена и его производных, приводит к созданию кокса низкого качества, пригодного для использования [142, 143]. Применение сольвентных методов не способствует решению ключевых задач, связанных с повышением глубины переработки за счет синтеза новых углеводородов из нежелательных компонентов. В результате образуются асфальто-смолистые концентраты, которые требуют дальнейшей переработки [144].

В настоящее время активно развиваются и улучшаются методы, которые используют процесс гидрокрекинга для переработки тяжелых нефтяных остатков. Этот процесс позволяет эффективно преобразовывать смолисто-асфальтеновые вещества и гетероатомные соединения, а также получать большое количество светлых фракций углеводородов [145, 146]. Процесс проводится в среде водорода при давлениях от 10 - 27 МПа, в интервале температур 435-465 °С. Из-за того, что в остаточном нефтяном сырье много смолисто-асфальтеновых веществ и полиароматических соединений, процесс гидрокрекинга проводят в газожидкостных реакторах, называемых суспензионными или сларри-реакторами. Крекинг тяжелых нефтей в гидротермальных флюидах приводит как правило к снижению количества коксообразных продуктов и увеличению выхода

дистиллятных фракций. Для суб- и сверхкритического водного флюида, с увеличением температуры, характерны реакции, протекающие через образование свободных радикалов. В результате происходит превращение асфальто-смолистых компонентов с увеличением содержания в конечных продуктах насыщенных углеводородов. По разным оценкам деструкция асфальтенов в тяжелых нефтях начинается с температур 180-250 °С, с отрывом алкильных заместителей, а также по обладающим меньшей энергией связям углерод-гетероатом C-S и C-O в сульфидных и эфирных «мостиковых» структурах с образованием в газообразных продуктах сероводорода и оксидов углерода [147, 148]. Большим количеством исследователей установлено, что водяной пар при крекинге тяжелой нефти способен катализировать не только реакции разложения, гидролиза гетероатомных соединений, но и реакции дегидрирования/гидрирования, протекающие с перераспределением водорода между углеводородными соединениями, а также реакции конденсации ароматических структур.

Авторами [149] показан результат облагораживания тяжелого нефтяного сырья / гудронов в присутствии воды, при температуре 375 – 500 °С и давлении 22,1 МПа, в результате вода переходит в состояние суб- / сверхкритического водного флюида (как агента источника водорода) на выходе увеличиваются светлые фракции и значительно снижается количество кокса. Так же показана необходимость использования металлов в качестве катализаторов для повышения эффективности процесса, таких как оксидов железа [150] модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  [151] (катализаторы окислительного крекинга) и Mo, Ni, Co, Fe (катализаторы гидрирования).

В качестве каталитически активных центров в субкритическом водном флюиде могут выступать ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  представляют собой протонизированные молекулы воды ионом водорода. Количество  $\text{H}_3\text{O}^+$  находят, используя равенство ионного произведения воды, по константе ее диссоциации [152]. Таким образом, в объеме водного флюида с помощью водородных связей из молекул воды создаются протонизированные

кластеры, которые участвуют в катализе. Субкритический водный флюид становится подходящей средой для протекания различных химических реакций способствует растворению и вступает в химические реакции, но и играет роль катализатора в процессах, связанных с кислотно-основным взаимодействием. Однако при приближении к критической точке вода перестает проявлять кислотно-основные функции, а малая полярность сверхкритического водного флюида и низкая вязкость обуславливает его высокую диффузию и хорошую растворяющую способность относительно неполярных углеводородных соединений. Поэтому существенные превращения углеводородов в суб- и сверхкритических водных флюидах достигаются только при участии различных каталитически активных соединений [153, 154].

В результате изученной литературы главной задачей в нефтеперерабатывающей промышленности является усовершенствование процессов по глубокой переработке тяжелого нефтяного сырья путем увеличения конверсии с 88 % до 99 %. Основными процессами переработки тяжелого нефтяного сырья является легкий крекинг (низкотемпературный) и гидрокрекинг, но они недостаточно эффективны, так как требуют предварительно подготовленное сырье, для которого необходимы катализаторы, и для того чтобы увеличить выход светлых углеводородных фракций необходимо присутствие каталитических систем в их процессах переработки в субкритическом водном флюиде.

## **1.2 Выбор и свойства углеродных носителей в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья**

В настоящее время все больше тяжелых углеводородов подвергаются глубокой переработке с целью увеличения объема товарных нефтепродуктов. Из-за высокого содержания трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения, полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) вторичные дистилляты сложно

подвергаются гидрогенизационной переработке по сравнению с прямогонными фракциями. В настоящее время ключевым аспектом процесса переработки является разработка инновационных стратегий для повышения эффективности переработки тяжелых нефтей. В мировой практике нефтепереработки особое значение приобретают методы каталитического, термического и гидрокрекинга, а также различные методы физического воздействия.

### **1.2.1 Углеродистые материалы, используемые в качестве добавок, как носитель каталитической системы**

С развитием промышленного производства угля, его применение неуклонно возрастает, увеличивается спрос в химической промышленности, металлургии, энергетики. Согласно авторам [155] уголь занимает 2 строчку по его добычи после нефти (рисунок 1.8).

Развитие угольной промышленности с каждым годом увеличивается, лидер по добычи каменного и бурого угля является сибирская угольная энергетическая компания «СУЭК» Красноярск (рисунок 1.9).



Рисунок 1.8 – Объем мировой добычи угля, по итогу 2024 года, млн тонн

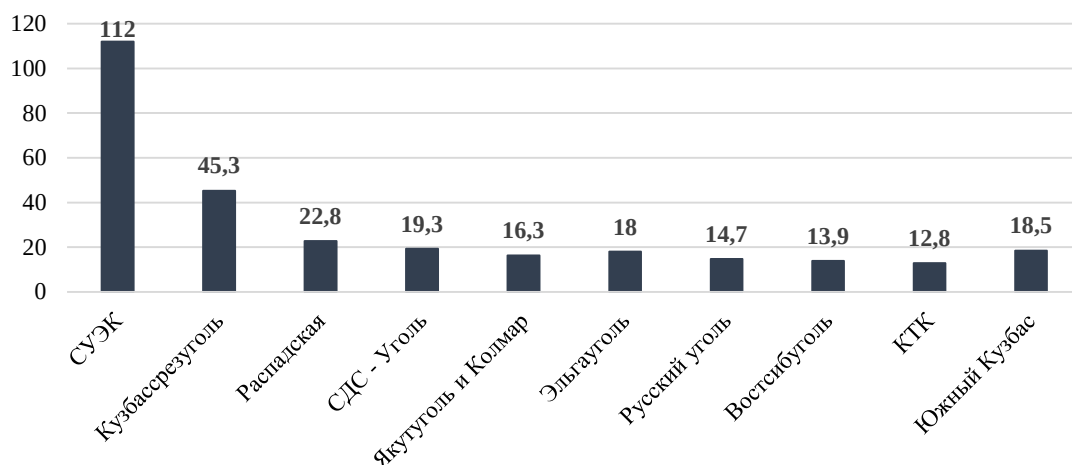


Рисунок 1.9 – Объем добычи угля российскими компаниями, по итогу 2023 года,  
млн тонн

В природе встречается несколько разновидностей добываемых углей: бурый, каменный, антрацит и графит (таблица 1.3). Антрацит – с высоким содержанием углерода и высокой плотностью, используется в качестве твердого топлива с высоким уровнем нагрева. Каменный уголь – это осадочная порода, образовавшаяся в результате разложения растительных остатков, обладает высокой теплотворной способностью. Бурый уголь, напротив, образуется из торфа, используется в качестве местного топлива и химического сырья. Графит представляет собой минерал со слоистой структурой, удельная площадь поверхности составляет 427 —440 м<sup>2</sup>/г.

Помимо угля в процессах переработки чаще используют природные алюмосиликаты и глины, как например в работах [156-158] исследователи продемонстрировали способность каталитического крекинга тяжелых углеводородов к глубокой переработке в легкие дистиллятные фракции с использованием катализаторов на основе природных алюмосиликатов, цеолитов, глины и переходных металлов. Каталитические процессы в гетерогенных системах во многом зависят от площади межфазной поверхности ее состава и структуры. Основным недостатком используемых минеральных соединений является их малая удельная поверхность, доступная для крупных молекул асфальто-смолистых компонентов тяжелых нефтей.



Таблица 1.3 – Сравнительная характеристика различных видов угля

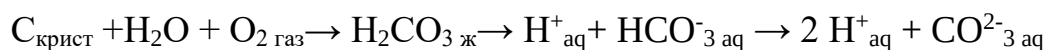
| Вид угля                   | Антрацит                                           | Каменный уголь                                               | Бурый уголь (лигнит)                                                               | Графит                                                                 |
|----------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Теплота сгорания (ккал/кг) | 8100-8350                                          | 5500-7500                                                    | 4000-5500                                                                          | 7500-7900                                                              |
| Содержание углерода, %     | 94                                                 | 75-95                                                        | 50-77                                                                              | > 98                                                                   |
| Наличие влаги, %           | 1-3                                                | 5-6                                                          | 30-40                                                                              | < 1                                                                    |
| Сфера применения           | Энергетика, металлургия, химическая промышленность | Топливная энергетика, металлургия, химическая промышленность | Использование на небольших ТЭС, отопление частных домов, химическая промышленность | Использование в химической промышленности, металлургии, машиностроении |

Высокая конверсия достигается за счет большой концентрации минеральных добавок в реакционной среде либо увеличения их дисперсности, способствующей росту площади внешней поверхности. Решению этой проблемы также были посвящены многочисленные экспериментальные исследования, направленные на синтез и изучение каталитической активности в процессах крекинга тяжелых нефтей различных наноразмерных частиц [159, 160]. В различных вариантах переработки тяжелых углеводородных ресурсов проблема извлечения и повторного использования отработанных катализаторов из конечных продуктов, как правило, решается применением доступных и дешевых каталитически активных соединений. Такими характеристиками обладают угольные добавки. Крекинг тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков в присутствии угольных добавок представляет собой экологичную и безотходную технологию переработки нетрадиционных тяжелых углеводородных ресурсов в востребованное сырье для предприятий топливно-энергетического комплекса. Большие значения удельной площади поверхности и большого объема крупных пор, превосходящих по размерам асфальто-смолистые соединения, возможность

их контроля в процессе активации, также определяют привлекательность угольных добавок для использования в процессах крекинга.

В угольных добавках атом углерода преимущественно находится в переходной форме в состоянии  $sp^2$ -гибридизации образующей кристаллические и аморфные структуры. В виду низкой стоимости и высокой доступности угольная добавка не требует дополнительных затрат на регенерацию. Отработанные частицы аккумулируются в тяжелых остаточных фракциях, являющихся потенциальным сырьем для производства битумных материалов различного назначения [161, 162], пекового кокса, буровых растворов.

Уголь не способен растворяться в воде, но при контакте с кислородом, который хорошо растворяется в воде, происходит его постепенное окисление [163]:



В процессе химических превращений появляются различные органические и неорганические соединения. Для представленной реакции свободная энергия Гиббса равна  $\Delta G = -382,7$  кДж/моль. При взаимодействии с водой на поверхности угля образуются гидроксильные или карбоксильные группы, которые связаны с углеродной основой (R). Эти группы способны к диссоциации [164]:



В соответствии с изложенным, предполагается, что данные превращения происходят и в процессе превращения обогащенного бурого угля.

Для интенсификации вышеописанных реакций и процессов хемосорбции как компонент реакционной системы был выбран обогащенный бурый уголь и древесный уголь (альтернативное углеродистое вещество принципиально другого происхождения, состава и природы поверхности).

В рамках исследования каталитических процессов важно рассмотреть каталитический крекинг и гидрокрекинг нефтяного сырья. Они позволяют перерабатывать низкокачественное и недорогое сырье, получая компоненты моторных топлив и сырье для других нефтехимических процессов. Для

каталитического крекинга ключевым фактором является катализатор, который определяет эффективность и экономичность процесса, влияя на степень конверсии сырья и селективность образования продуктов. Авторами статьи [165] показана возможность включения угля в процессы переработки с углеводородными остатками. В большинстве случаев для процессов в неподвижном, движущемся и псевдоожиженном слоях применяются нанесенные катализаторы, которые включают активный компонент, диспергированный на пористом носителе. Углеродные материалы, используемые в промышленности в качестве носителей для катализаторов [166], отвечают большинству предъявляемых требований: пористость, удельная поверхность, инертность, стабильность, механическая прочность. Важно подчеркнуть, что углеродные вещества сами по себе могут выступать в роли катализаторов некоторых процессов.

В производственной сфере применяется широкий спектр углеродных материалов, которые используются как носители, и могут существовать в нескольких различных формах, называемых аллотропными модификациями: графит (а), алмаз (б), графен (в), карбин (г), графитовая нанотрубка (д), фуллерены (е) (рисунок 1.10), состоящие в основном из  $sp^2$  - гибридованных атомов углерода.

Перечисленные материалы организованы в определенном порядке, который напоминает структуру графита.

Среди переходных форм углерода можно выделить активные угли, которые имеют частично кристаллическую структуру с включениями аморфного углерода (величина удельной поверхности составляет 600-2000  $m^2/g$ , общий объем пор 0,2-1,2  $cm^3/g$ ), сажи, стеклоуглерод, пироуглерод, углерод - углеродные композиционные материалы (рисунок 1.11).

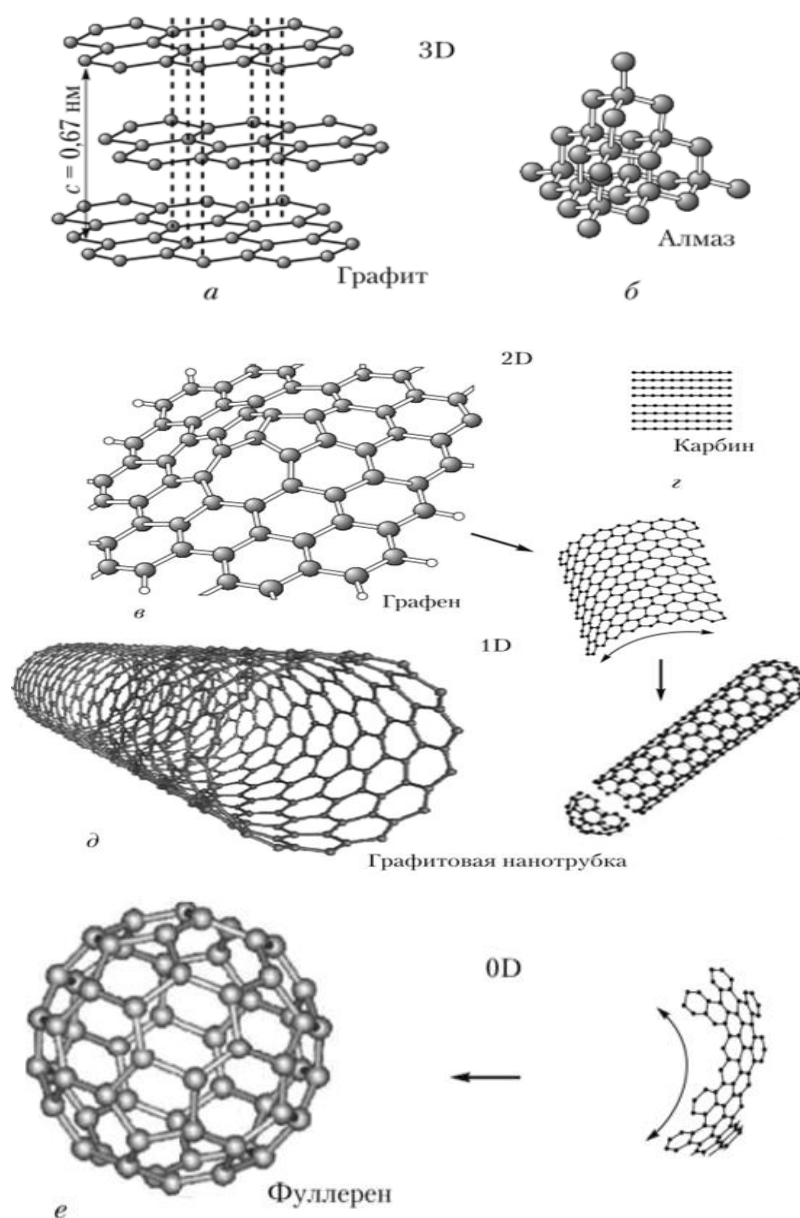


Рисунок 1.10 – Углеродные наноматериалы

Для классификации углеродные материалы подразделяются, согласно рекомендациям IUPAC, пористые тела классифицируют по размеру пор на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 -50 нм) и макропористые (более 50 нм).

Активные угли в промышленности [168] чаще выступают в качестве носителя различных катализаторов. Как например авторы статьи [169] на базе уникальной технологии VCC комплекса по глубокой переработке тяжелых остатков (КГПТО) исследовали угольную добавку различных производителей в

процессе переработки гудрона при температуре до 470 °С и давления до 20 МПа с сопровождением реакций крекинга и гидрокрекинга.

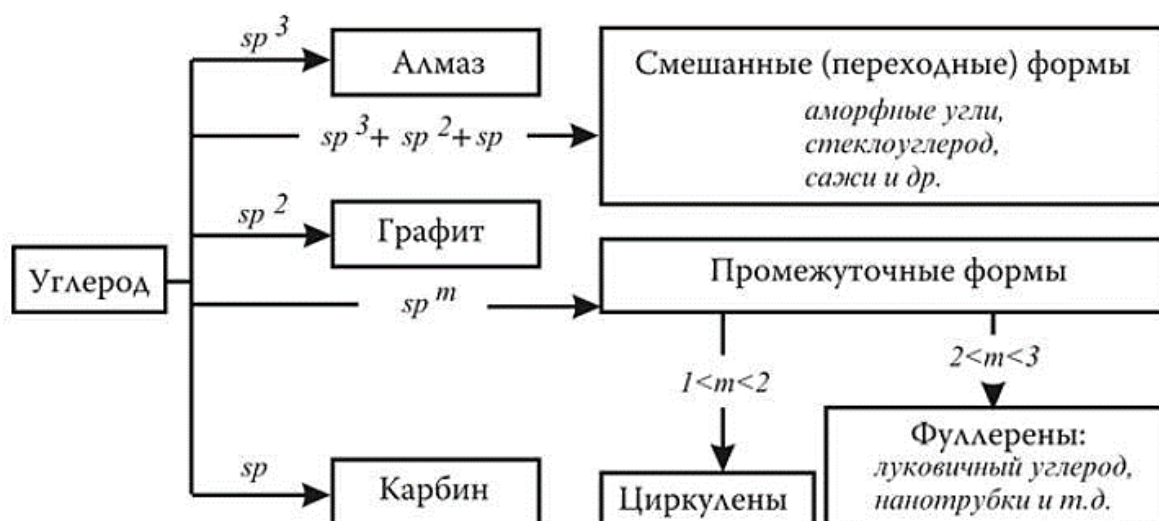


Рисунок 1.11 – Классификационная схема аллотропных форм углерода [167]

Также исследовали, что в исходном гудроне 90 % асфальтенов имеют размеры от 10 до 100 нм., и размер до 10 нм – 7,8 %. По результатам экспериментов выяснили, что на высокую степень превращения САВ в большей степени играет объем мезапор, который составляет 10-100 нм, и в меньшей степени общая удельная поверхность, чем выше адсорбционные свойства угольной добавки, тем больше эффективность ее в конверсии САВ, предложена схема (рисунок 1.12).

В научной статье [170] изучен метод синтеза палладиевых гетерогенных катализаторов на углеродных носителях. Были исследованы и проанализированы различные углеродные материалы, такие как активированный уголь, сажа и графит. Разработан метод получения палладиевых катализаторов на основе этих материалов. В настоящее время углеродные материалы широко используются в качестве основы для гетерогенных катализаторов. Это обусловлено их большой площадью поверхности, химической инертностью и высокой термостойкостью. Рассмотрены активные угли, состоящие из 87–97 % из углерода, имеют

высокоразвитую удельную поверхность от 500 до 1200 м<sup>2</sup>/г и низкой стоимостью [171,172].

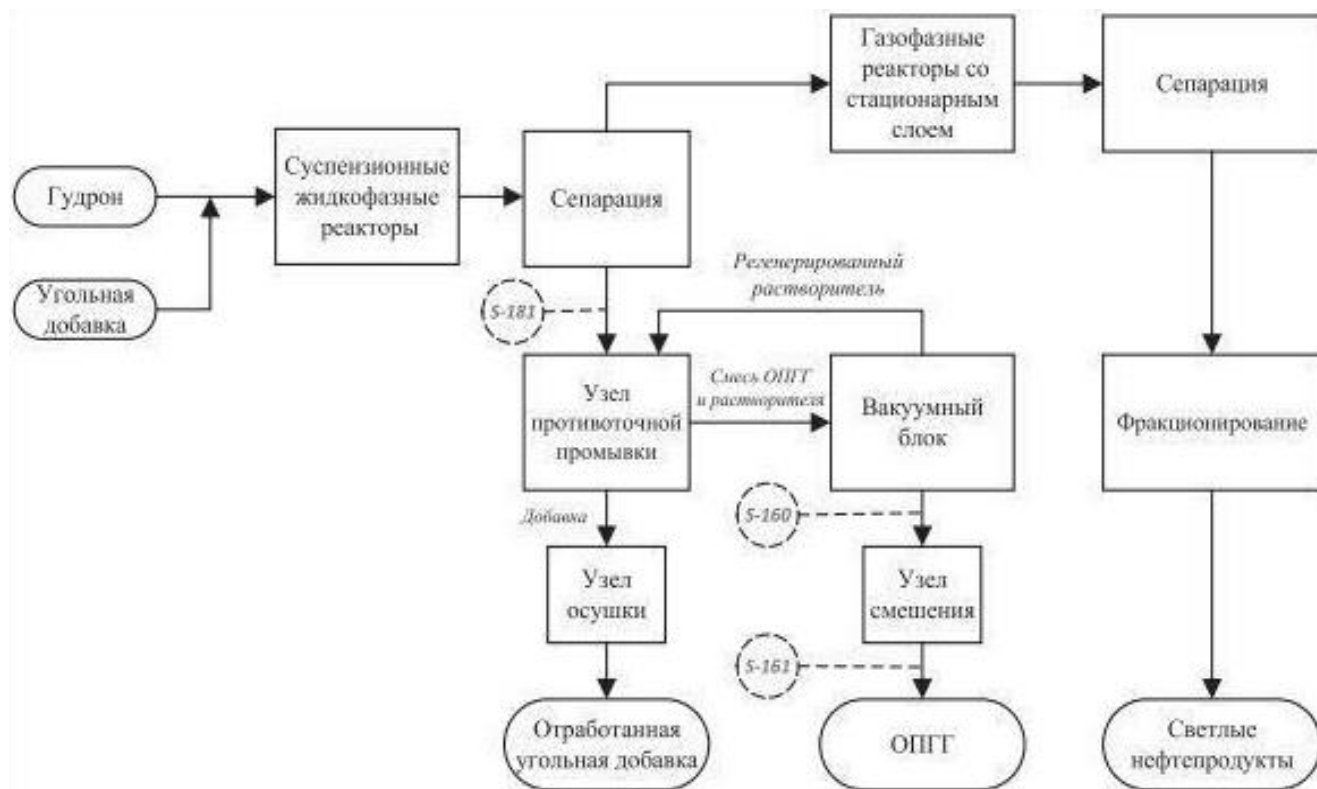


Рисунок 1.12 – Схема установки Veba Combi Cracking (VCC)

В процессе гидрогенизационной переработки гудрона авторы [173] используют высокодисперсный суспензионный катализатор на основе глинистого материала –  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  в процессе эксперимента температура повышалась до 450 °С и давление до 6 МПа, изменение температуры процесса значительно влияет на состав конечных продуктов, оптимальной температурой для процесса служит 440 °С, т.к. выше образуется большее количество кокса и газов.

Сажа является углеродистым веществом, возникающее при термическом разложении углеводородов в печах при температуре близкой к 1400 °С. Процесс происходит в условиях, когда доступ кислорода ограничен [174]. Кроме того, сажа производится в промышленных масштабах с различными показателями удельной поверхности и пористости. В ходе исследований авторами был изучен графит, отличие от активированных углей и сажи, он представляет собой высококристаллический материал, состоящий из ароматических колец,

расположенных на определенном расстоянии друг от друга. 0,335 нм [175]. В ароматических структурах, представленных в электронном виде, некоторые атомы или молекулы могут находиться между слоями, способные принимать или отдавать электроны, а также взаимодействовать с углеродной структурой, т.е. интеркалировать [176]. Величина поверхности графита составляет 100 – 300 м<sup>2</sup>/г. Представлены новые углеродные материалы – мезопористые угли (имеют высокую удельную поверхность с мезопорами менее 1 нм), углеродные нановолокна (диаметр 10-200 нм) и углеродные нанотрубки (внутренний диаметр варьируется от 0,4 до нескольких нанометров). Описаны методы предварительной обработки и активации углеродных носителей. На первом этапе их подвергают термической обработке в инертной атмосфере при 800 – 1100 °С. Обычно для окисления поверхности носителей используется кислород при температуре от 400 до 500 °С, реже – озоном и СО<sub>2</sub>. Далее вторым этапом проводят активацию углеродной поверхности растворами HNO<sub>3</sub>, HCl, пероксида водорода, гипохлорита. В ходе проведения эксперимента установили, что при нагревании в вакууме или инертной среде до температуры около 1000 °С углеродная поверхность полностью очищается от всех поверхностных групп. Однако после охлаждения и взаимодействия с кислородом на поверхности преимущественно образуются основные группы. Авторами статьи [177] используют активированный лигнит в качестве добавки в процессе комбинированного термического крекинга и гидрокрекинга гудрона. В проведенном эксперименте показали увеличение степени превращения гудрона до 90 %, асфальтенов до 81 %.

Главным преимуществом углеродных материалов является их инертность поверхности, прочность, исходя из этих параметров был выбран бурый уголь, применение доступных добавок является экономически выгодно, так как обладают значительной дешевизной в сравнении с каталитическими системами для гидрокрекинга в кипящем слое. Отработанная добавка экологически безопасна, не требует сложных технологий переработки и подлежит регенерации. Природные бурые угли имеют низкую удельную поверхность, что снижает их

активность по сравнению с катализаторами на основе металлов Ni, Co, Mo – повышают конверсию углеводородов и асфальтенов. Параметрами, которыми должен обладать угольная добавка для переработки тяжелого нефтяного сырья, развития пористая структура до от 10 - 100 нм, а также чтобы ее достичь необходима активация углеродного материала.

### 1.2.2 Активация угольных добавок

В литературных данных [178] упоминается о двух видах активации:

- Парогазовая
- Термохимическая

Процесс получения активных углей методом парогазовой активации состоит из двух основных стадий: (1) термическая обработка исходного углеродсодержащего сырья в атмосфере инертного газа при температуре 400-800 °C, стадия известна как карбонизация; (2) активация или газификация карбонизированного материала в присутствии окислителей, таких как водяной пар, углекислый газ, воздух или кислород, при температуре в интервале от 800 до 900 °C. В процессе активации углеродного материала часть углерода подвергается окислению, что способствует увеличению размера существующих пор и формированию новых, происходит развитие пористой структуры, что выражается в увеличении суммарного объема пор, удельной площади поверхности, изменении среднего размера пор и их распределения по микро-, меза- и макропорам. Двухстадийный метод позволяет изменять тип углеродсодержащего материала, контролировать нагрев и продолжительность термической обработки на этапе карбонизации, а также выбирать окислитель для активации. Это дает возможность получать углеродные материалы с различными характеристиками поверхности [179].

Для химической активации углей используют щелочи NaOH, неорганические кислоты  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , и соли  $ZnCl_2$ ,  $K_2S$  при температурах 600-800 °C без доступа кислорода. Благодаря применению химического метода активации, процесс синтеза происходит при более низких температурах, что



приводит к получению более однородной структуры материала. Это связано с соотношением лигнита и целлюлозы в угле, целлюлоза в процессе карбонизации не плавится. Для каждого вида углей и их применения различаются степени активации (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Характеристики активации промышленных углей

| Предшест<br>венник                                             | Активация   | Частицы    | Фракци<br>я, мм | Объем пор, см³/г       |               |               |
|----------------------------------------------------------------|-------------|------------|-----------------|------------------------|---------------|---------------|
|                                                                |             |            |                 | Суммарный<br>объем пор | V-<br>микро   | V-мезо        |
| Активные угли – основа катализаторов и химических поглотителей |             |            |                 |                        |               |               |
| Дробление<br>и рассев<br>АР-А*, АР-<br>Б**                     | -           | Дробленный | 0,2-0,5         | 0,60-0,73              | 0,31-<br>0,35 | 0,05-<br>0,10 |
| Каменноуг<br>ольная<br>пыль +<br>смола                         | Парогазовая | Гранулы    | 2,8-5,0         | 0,68-0,76              | 0,32-<br>0,35 | 0,05-<br>0,06 |
| Каменноуг<br>ольная<br>пыль +<br>смола                         | Парогазовая | Гранулы    | 2,8-5,0         | 0,68-0,76              | 0,32-<br>0,35 | 0,05-<br>0,06 |
| Для адсорбции газов и паров                                    |             |            |                 |                        |               |               |
| Торф                                                           | Химическая  | Гранулы    | 1,5-2,8         | 0,83-0,95              | 0,40-<br>0,48 | 0,18-<br>0,19 |
| Для адсорбции из жидкой фазы                                   |             |            |                 |                        |               |               |
| Каменноуг<br>ольный<br>полукокс                                | Прогазовая  | Дробление  | 1,0-5,0         | 0,60-0,70              | 0,26-<br>0,29 | 0,04-<br>0,06 |

**\*Активированный уголь АР-А** применяется для очистки вент.выбросов на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, в системах кондиционирования воздуха в помещениях.

**\*\*Активированный уголь АР-А** используется для улавливания и возврата в производство паров растворителей с температурой кипения выше 100°С (толуол, ксилол, амилацетат и др.).

Твердые угольные добавки, применяемые в промышленности, а именно в реакторах жидкофазного гидрокрекинга обеспечивают равномерное прохождение

реакционной массы по объему реактора и равномерное распределение водорода, адсорбцию в ней асфальтенов, серы и металлов. Они характеризуются высокой пористостью и большой удельной поверхностью, отличаются различной дисперсностью и текстурными характеристиками. Эффективность угольных добавок в процессах крекинга может быть достигнута за счет изменения их текстурных характеристик. Пористая структура катализаторов важна по двум причинам. Материалы, которые обычно применяются для нанесения дисперсных частиц, обладают пористой структурой. Эта особенность влияет на то, как металлы оседают на поверхности, а также на то, насколько легко реагенты могут взаимодействовать с катализатором [180].

В последнее время все больше внимания уделяется углям в промышленной сфере, используют и как носитель для катализаторов, и как катализатор сам по себе. Авторами [181] рассмотрены особенности строения и изменения каталитической активности углеродсодержащих катализаторов для гидропереработки углеводородного сырья, виды активации и синтеза.

В последнее время все больше внимания уделяется углям в промышленной сфере, используют и как носитель для катализаторов, и как катализатор сам по себе. Авторами [181] рассмотрены особенности строения и изменения каталитической активности углеродсодержащих катализаторов для гидропереработки углеводородного сырья, виды активации и синтеза.

Каталитическую активность исследовали в зависимости от различных концентраций каталитической системы Al-MCM-41 (1, 3, 5, 10 и 20 масс. %), добавляемых к нефти, эксперименты проводили в диапазоне температур 30 – 900 °C при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °C мин – 1 в атмосфере азота. В результате проведенных исследований показано, что Al-MCM-41 проявляет эффективную каталитическую активность при добавлении к бразильской тяжелой нефти ( $^{\circ}\text{API} = 14$ ), что продемонстрировано термогравиметрическим анализом. Применяя кинетическую модель Одзавы-Флинна-Уолла, значение кажущейся энергии активации уменьшилось со 103 кДж моль<sup>-1</sup> для чистой тяжелой нефти (P2) до 70

кДж моль<sup>-1</sup> для тяжелой нефти с примесью 20 % по массе Al-MCM-41 (P2 + кат 20 масс. %).

В [182] показано, что структурные и текстурные свойства цеолита Y сохраняются после последовательных обработок паром и щелочью. Также авторами были исследованы щелочные агенты NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub> с различными концентрациями для улучшения характеристик синтезированного Y-цеолита в процессе конверсии тяжелой нефти. Эксперименты каталитической активности показали, что обработанный 1 М раствором CaCO<sub>3</sub> образец мог обеспечить высокую конверсию тяжелой нефти (70 %) и высокую селективность по отношению к бензину и керосину (45 %). Кроме того, модификация с CaCO<sub>3</sub> значительно ингибирует образование кокса и увеличивает срок службы катализатора. В работе [183] исследованы четыре вида цеолитов ZSM-5 SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением раствора NaOH, температурой и временем обработки. Изменения в составе, морфологии, размерах пор и их распределении сравниваются до и после щелочной обработки. Катализаторы крекинга тяжелой нефти готовили из 30 масс. % модифицированного фосфором цеолита, 52 масс. % каолина и 18 масс. % алюминиевого связующего (сухой пересчет на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Авторы делают вывод, что соотношение оказывает большое влияние на структурные свойства цеолитов. В зависимости условий обработки, чем выше соотношение SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем больше количество растворенных частиц Si, тем происходит большее снижение отношения SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Считается, что щелочная обработка вводит мезопоры в структуру цеолитов и улучшает их способность к каталитическому крекингу. Цеолиты ZSM-5 с соотношением SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 50, также обладают значительной селективностью в отношении легких олефинов из-за их оптимизированной иерархической структуры пор. Авторами [184] разработан новый цеолитный катализатор типа «ядро-оболочка», обладающий высокой термической и гидротермической стабильностью, с иерархической сеткой пор от макро- и мезо- до микро- размеров путем контроля развития другой цеолитной оболочки на поверхности промышленного Y-цеолита. Мезо- и макропористая оболочка облегчает предварительный крекинг крупных молекул

тяжелой нефти до умеренных, которые могут диффундировать в микропоры Y-цеолита для селективного крекинга с получением желаемых продуктов. Авторами осуществлялся каталитический крекинг тяжелой нефти на полученном катализаторе. Результаты показали, что конверсия тяжелой нефти и выход бензина увеличились на 1,8 масс. % и 8,9 масс. %, соответственно; выход рефлюкса снизился на 6,9 масс. %, содержание изопарафинов и олефинов в бензиновой фракции увеличилось на 5,21 масс. % и 6,31 масс. % соответственно; выход ароматических углеводородов уменьшился на 11,55 масс. % по сравнению с промышленным катализатором VCC.

Поэтому, одной из наиболее перспективных и популярных технологий глубокой переработки тяжелых углеводородов является VCC, сочетающая реакции крекинга и гидрирования [185-187]. В промышленном масштабе процесс гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья протекает в диапазоне температур 440 – 485 °C с давлением водорода 19 -21 МПа в полых газожидкостных реакторах, работающие аналогично барботажным колоннам с восходящим потоком [188].

Реакционная масса в реакторах представляет собой суспензию, состоящую из тяжелого углеводородного сырья, твердых добавок (не более 2 масс. % по сырью) и  $H_2$  (6 масс. % по сырью) [189]. Тяжелое углеводородное сырье отделяют от продуктов переработки в отсеке с отработанным твердой добавкой, содержащей преимущественно соединения кокса, такие вещества, как карбены-карбоиды, металлы (Ni и V) сера и представляет собой тяжелое сырье гидрокрекинга вакуумного остатка. Периодическое добавление водорода на каждой стадии процесса приводит к его точечному расходованию в протекающих реакциях превращения высокомолекулярных соединений тяжелого углеводородного сырья. Это помогает манипулировать механизмом реакции и приводит к значительной экономии. В результате гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья образуется топливный газ, состоящий преимущественно из метана и в меньшей степени этана, пропановой и бутановой фракций, компонентов бензина и дизельного топлива, вакуумного газойля. Конверсия

тяжелого углеводородного сырья при гидрокрекинге составляет 90 %, асфальтенов ~80 %, выход целевых фракций – более 80 % [190]. Однако в процессах суспензионного гидрокрекинга катализатор можно использовать только один раз из-за его дезактивации. Следовательно, это требует низкой стоимости используемого катализатора.

В результате изученной литературы было установлено, что активация угольной добавки паровоздушной смесью при температуре 800 °С приводит к значительному увеличению общей поверхности, что в основном обусловлено ростом объема микропор. Последующая термообработка в потоке азота при температуре 400 °С способствует максимальному образованию мезопор с размерами в диапазоне от 10 до 100 нм, что является оптимальным для адсорбции асфальтеновых ассоциатов.

### **1.2.3 Импрегнирование угольных добавок оксидами металлов**

В процессах вторичной переработки нефти с использованием катализаторов чаще всего применяются синтетические цеолиты, но их использование также влечет за собой существенное увеличение стоимости процесса [191,192]. Для переработки тяжелого нефтяного сырья наиболее подходящими носителями каталитических систем являются активированные угли, которые будут основой в качестве носителей для металлов и отличаются высокой удельной поверхностью и доступными порами.

Для увеличения удельной поверхности угля проводится его активация, с целью повышения эффективности каталитических процессов переработки, углеродный материал насыщается солями различных металлов. Авторами работы [193] исследованы угли, полученные паровой активацией угля в процессе гидрокрекинга вакуумного остатка. Активированный уголь с мезопорами показал большую селективность в отношении адсорбции асфальтенов и подавлял коксообразование даже при высоких температурах гидрокрекинга. Исследователи обнаружили, что активированный уголь предотвращает превращение асфальтенов в кокс. Поскольку тяжелое углеводородное сырье содержит большое количество

крупных молекул полиароматических углеводородов, смол и асфальтенов [194, 195], для их адсорбции на поверхности угольной добавки последний должен иметь значительный объем пор с большим диаметром и определенный состав поверхности, который достигается за счет активации. Использование высокоэффективных угольных добавок в процессе гидрокрекинга вакуумных остатков позволит снизить их расход и привести к значительному уменьшению объема тяжелого остатка, а также снизить количество металлов и серы в конечных продуктах.

Обеспечение приемлемого уровня очистки тяжелого углеводородного сырья по стандартным технологиям требует больших капитальных затрат и высокого процентного уровня эксплуатационных затрат и оборотного капитала. В связи с этим увеличивается доля процессов интенсивной переработки тяжелых нефтей с использованием новых катализаторов (таблица 1.5), обладающих высокой селективностью конверсии смолистых и асфальтеновых компонентов [196-200].

Для разработки эффективных методов переработки и последующего использования продуктов конверсии тяжелого нефтяного остатка необходимо изучить влияние температуры и природы частиц нефтематеринской породы, выполняющих функцию катализаторов, на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов [201-205].

В работах разных ученых указывается актуальность использования каталитических систем в процессе переработки ТН [206]. В настоящее время гидрокрекинг, осуществляемый при высоких температурах и с использованием каталитических систем, становится экономически выгодным и экологически безопасным методом, позволяющим улучшить состав и реологические свойства топливно-энергетических носителей [207-212].

Использование каталитических систем на основе переходных металлов является одним из наиболее распространенных методов повышения степени конверсии смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти [213]. Одним из новых научных направлений для нефтеперерабатывающей отрасли является применение каталитических систем на носителе (активированном угле).

Таблица 1.5 – Условия синтеза и характеристики углеродного материала с нанесенным слоем катализатора (каталитический волокнистый углерод)

| Тип структуры                                  | Угол наклона графеновых стенок к оси, град | Межплоскостное расстояние, пм | Катализатор, масс. %                  | T, °C   | Сырье                                                                               |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Нанотрубки                                     | 0                                          | 336,3                         | Fe                                    | 670     | CO/H <sub>2</sub>                                                                   |
|                                                |                                            | 345                           | Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 950     | CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>                                                     |
|                                                |                                            | 337                           | Fe-Ni                                 | 630     | CO/H <sub>2</sub>                                                                   |
|                                                |                                            | 342                           | Fe-Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 625     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | 340                           | Co-MgO                                | 900     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | 344                           | Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 600     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
| Слои в форме вложенных один в другой конус     | 15                                         | 344                           | Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 500     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                | 45                                         | 343                           | Ni- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 550     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | 342,4                         | Ni-Cu                                 | 550     | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>                                       |
|                                                |                                            | -                             | Fe-Cu                                 | 450-800 | CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>                                                     |
|                                                |                                            | -                             | Ni-SiO <sub>2</sub>                   | 550     | CH <sub>4</sub> , CO/H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> |
|                                                | 45-75                                      | -                             | Ni-Cu- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 550     | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | -                             | Ni-Cu                                 | 580     | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>                                       |
| Слои расположенные перпендикулярно оси волокна | 90                                         | 341                           | Ni-Cu- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 625-675 | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | -                             | Ni-Cu- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 575-675 | CH <sub>4</sub>                                                                     |
|                                                |                                            | 338,1                         | Fe                                    | 550     | CO/H <sub>2</sub>                                                                   |
|                                                |                                            | -                             | Ni                                    | 1000    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                       |
|                                                |                                            | -                             | Ni                                    | 655     | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub>                                       |
|                                                |                                            | -                             | Fe-Ni                                 | 580     | CO/H <sub>2</sub>                                                                   |

Для решения проблемы предлагается использовать в процессе крекинга дисперсные частицы угольных добавок в качестве носителей каталитически активных центров. Эти добавки должны обладать следующими характеристиками: низкая стоимость, широкая доступность, большая удельная поверхность, высокая инертность и термостабильность. Для эффективного использования угольных добавок в качестве носителей смешанной оксидной фазы необходимо, чтобы их пористая структура содержала развитую систему мезо- и макропор. Это обеспечит высокую скорость процессов адсорбции и десорбции высокомолекулярных соединений. Часто в качестве носителей выступают

угольные добавки, на 84-98 % состоящие из аморфного углерода, и имеющие высокоразвитую удельную поверхность, варьирующуюся от 400 до 1000 м<sup>2</sup>/г [214-217].

В процессах суспензионного гидрокрекинга добавки используются однократно из-за их дезактивации, что указывает на необходимость выбора недорогих добавок. Основным критерием при выборе угольных добавок для процесса крекинга тяжелых нефтяных остатков является наличие значительного количества пор (от ~10 до 200 нм и более). Чтобы обеспечить эффективное использование угольных добавок, важно, чтобы они содержали много крупных пор. Это связано с тем, что в остаточных нефтяных фракциях много молекул смол и асфальтенов. Размер молекул асфальтенов в тяжелом углеводородном сырье варьируется от 1,5 до 2,5 нм, их агрегатов от 23 до 100 нм [218]. Как правило, природные углеродсодержащие соединения не обладают значительными объемами крупных пор, в связи с чем они подвергаются различным процессам активации [219].

В процессе гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков в легкие дистиллятные фракции происходит глубокое превращение смолисто-асфальтеновых компонентов. Это достигается за счет реакций гидрирования, в которых участвует молекулярный водород. Однако молекулярный водород является малоактивным соединением, и его участие в реакциях гидрирования не только парафиновых и ароматических углеводородов, но и полиароматических и непредельных углеводородов, а также гидрогенолизе гетероатомных соединений возможно только в присутствии катализаторов [220]. Таким образом, основным недостатком угольных добавок, используемых в технологиях гидрокрекинга, является отсутствие в их составе активных центров, способных инициировать реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелого сырья, реакции гидрирования полициклических ароматических углеводородов, в том числе образующихся олефиновых углеводородов, реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений и алкильных заместителей. Отсутствие каталитически активных центров в составе угольных добавок, способных вовлекать



молекулярный водород в реакции гидрирования, приводит к преобладанию реакций термического крекинга, в результате которых образуется большое количество газов, олефинов, соединений типа карбенов и карбоидов, а также коксообразных веществ. Это приводит к получению нестабильных продуктов. Высокая конверсия достигается за счет изменения термодинамических параметров процесса, таких как температура, давление, количество и дисперсность угольных добавок, которые адсорбируют неконвертируемые компоненты остаточного тяжелого нефтяного сырья. Наличие каталитически активных соединений в реакционной смеси процесса позволяет инициировать реакции каталитического крекинга и гидрокрекинга, снизить температуру процесса, увеличить выход и улучшить состав образовавшихся дистиллятных фракций.

Как правило, высокая конверсия тяжелого углеводородного сырья достигается за счет использования в процессах переработки различных добавок, дорогостоящих катализаторов и водорода. Поэтому наиболее рациональными, с точки зрения затрат и достигаемых результатов, являются технологии первичной переработки тяжелых нефтей, заключающиеся в легком крекинге в среде водяного пара и в присутствии различных каталитически активных соединений или минеральных добавок [221-222]. Такая технология отличается минимальным вредным воздействием на окружающую среду, поскольку вода является самым распространенным и экологически чистым веществом [223]. В температурном диапазоне 100-374 °C и давлениях до 22,1 МПа вода находится в субкритическом состоянии, выше указанных термобарических параметров в форме сверхкритического флюида [224-225]. С повышением температуры увеличивается способность воды растворять соединения, входящие в состав тяжелых нефтей, что обусловлено снижением ее диэлектрической постоянной, так и способность становиться одновременно более сильной кислотой и более сильным основанием вследствие увеличения ионного произведения. В настоящее время одной из нерешенных задач при использовании каталитически активных наночастиц является их отделение и регенерация из конечных продуктов процесса. Одним из

сдерживающих факторов, препятствующих широкому применению процесса крекинга для переработки гудрона, является использование дорогостоящих катализаторов (синтетических цеолитов), содержащих благородные металлы (Ni, Mo, Co и т.д.), большого расхода водорода, что в целом снижет экономическую эффективность и рентабельность технологии. Решение по использованию отработанной каталитической добавки представлено в статье [226]. Разработка экономичных каталитических систем для переработки тяжелого нефтяного сырья — важная задача. Эти системы должны обеспечивать высокую степень конверсии и снижать затраты на глубокую переработку тяжелого нефтяного сырья.

Таким образом, данные каталитические технологии могут эффективно использоваться для переработки тяжелого нефтяного сырья. Однако существует необходимость в дальнейших исследованиях для оптимизации процессов крекинга и повышения их эффективности. Выбор носителей и каталитических систем, а также параметры процессов могут оказывать значительное влияние на состав и свойства конечных продуктов. В настоящее время в сфере эффективной переработки тяжелого углеводородного сырья наблюдаются два перспективных направления: крекинг тяжелых нефтей посредством низкотемпературного крекинга и переработка тяжелых нефтяных остатков с применением гидрокрекинга гудронов. Однако широкому внедрению этих технологий препятствует сложность перерабатываемого сырья, обусловленная высоким содержанием смолисто-асфальтеновых, полиароматических соединений и металлов, которые оказывают подавляющее воздействие на каталитическую активность традиционных катализаторов. Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование доступных каталитически активных систем, обладающих большим объемом пор, в качестве основы таких систем могут выступать угольные добавки.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Угольные добавки компании СУЭК «Красноярск»

В качестве широкодоступных угольных добавок были выбраны угли компании СУЭК «Красноярск», разрабатывающей Березовское месторождение крупнейшего в России Канско-Ачинского угольного бассейна, отличающиеся высокой площадью поверхности (более 400 м<sup>2</sup>/г) и значительным объемом микропор (более 0,11 см<sup>3</sup>/г) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Параметры исходной угольной добавки

| Показатели                                               | Исходная угольная добавка |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Площадь поверхности по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г            | 398,2                     |
| Площадь микропор по t-методу де Бура, см <sup>2</sup> /г | 263,7                     |
| Объем микропор по t-методу де Бура, см <sup>3</sup> /г   | 0,12                      |
| Объем мезо- и макропор по методу ВЛН, см <sup>3</sup> /г | 0,05                      |

#### 2.1.2 Тяжелая нефть Ашальчинского месторождения

В качестве объекта в исследованиях влияния модификации угольных добавок на процесс облагораживания нетрадиционных углеводородных ресурсов, была выбрана тяжелая высоковязкая нефть (ТН) Ашальчинского месторождения (таблица 2.2). Месторождение находится в активной разработке компанией ПАО «Татнефть», объемы добычи нефти стремительно наращиваются. В свою очередь нефть характеризуется высокой плотностью, большим содержанием серы, смолисто-асфальтеновых компонентов (САВ) и малым количеством светлых дистиллятных фракций, что затрудняет ее рентабельную переработку.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства Ашальчинской нефти

| Показатель                              | Нефть  |
|-----------------------------------------|--------|
| Плотность, при 20 °С, г/см <sup>3</sup> | 0,9761 |
| Вязкость, Па·с                          | 2,9    |
| Содержание серы, масс. %                | 2,8    |
| САВ, масс. %                            | 24,6   |
| Выход фракций до 350 °С, масс. %        | 18     |

### 2.1.3 Гудрон АО «ТАИФ-НК»

Объектом в исследованиях влияния модификации угольных добавок на процесс глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков являлся высокосернистый кубовый остаток от вакуумной перегонки мазута компании АО «ТАИФ-НК» (гудрон), отличающийся высокой плотностью и содержанием смол и асфальтенов более 30 масс. % , являющийся сырьем установки суспензионного гидрокрекинга гудрона Veba Combi Cracking (VCC) (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Физико-химические свойства тяжелого нефтяного сырья

| Показатель                              | Гудрон  |
|-----------------------------------------|---------|
| Плотность, при 20 °С, г/см <sup>3</sup> | 1, 0074 |
| Вязкость, Па·с                          | 3,1     |
| Содержание серы, масс. %                | 3,6     |
| САВ, масс. %                            | 30,2    |
| Выход фракций до 350 °С, масс. %        | -       |

## 2.2 Описание экспериментальной лабораторной установки

### 2.2.1 Лабораторная каталитическая установка

Синтезированную импрегнированную угольную добавку необходимо прокалить для удаления нитратной группы, паров воды, щелочных катионов, на лабораторной установке с периодическим реактором (автоклавом) C-Series Control System With CS-2000 (Rexo Engineering) (рисунки 2.1). Реактор, объемом 40 мл, с раздвижным двухсекционным нагревателем от 50 до 800 °С, каждая отдельная секция, имеет собственный нагреватель и датчик температуры. Размер реактора: диаметр 13,0 мм, обогреваемая длина 300,0 мм. Узел дозировки сырья и газов. Газовые линии для подачи в реактор азота и водорода. Задание и контроль расхода газа осуществляется с помощью ПК. Система автоматического формирования потока жидкости начинается с обогреваемой емкости. Линия подачи жидкости из емкости до насоса оснащена теплоизоляцией. Насос плунжерный, предназначенный для жидкостного хроматографа, имеет диапазон расходов от 0,1 до 10 мл/мин и диапазон рабочих давлений от 0 до 20 МПа, оснащенный функцией настройки и отображения параметров на компьютере. Линии подачи жидкости до реактора оборудованы системой обогрева, обеспечивающие температуру до 200 °С. Одноступенчатый холодильник предназначен для охлаждения конечного продукта до 100 - 20 °С, который соединяется с обогреваемой емкостью для сбора конечного продукта, снабженной краном для слива жидкости и датчиком уровня, информация о котором передается в компьютер. Реактор представляет собой толстостенный сосуд, выдерживающий давление  $P = 400$  бар и температуру  $T = 800$  °С, выполненный из материала Hastelloy C-276, объемом 1 л. Регулирование температуры осуществляется с помощью нагревательной рубашки и охлаждающего змеевика. Давление внутри реактора зависит от объема залитой воды, температуры и количества загруженного вещества, регулирование осуществляется за счет насоса и регулятора обратного давления. Также предусмотрена система охлаждения привода мешалки и выходящего потока с использованием теплообменника. Условия исследования: эксперимент по каталитическому превращению тяжелого нефтяного сырья в гидротермальной системе с участием смешанных оксидов проводили при высоком давлении и температуре в изотермическом режиме.

Время нагревания до желаемой температуры ~ 40 минут, затем при заданной температуре эксперимент ~ 20 минут.

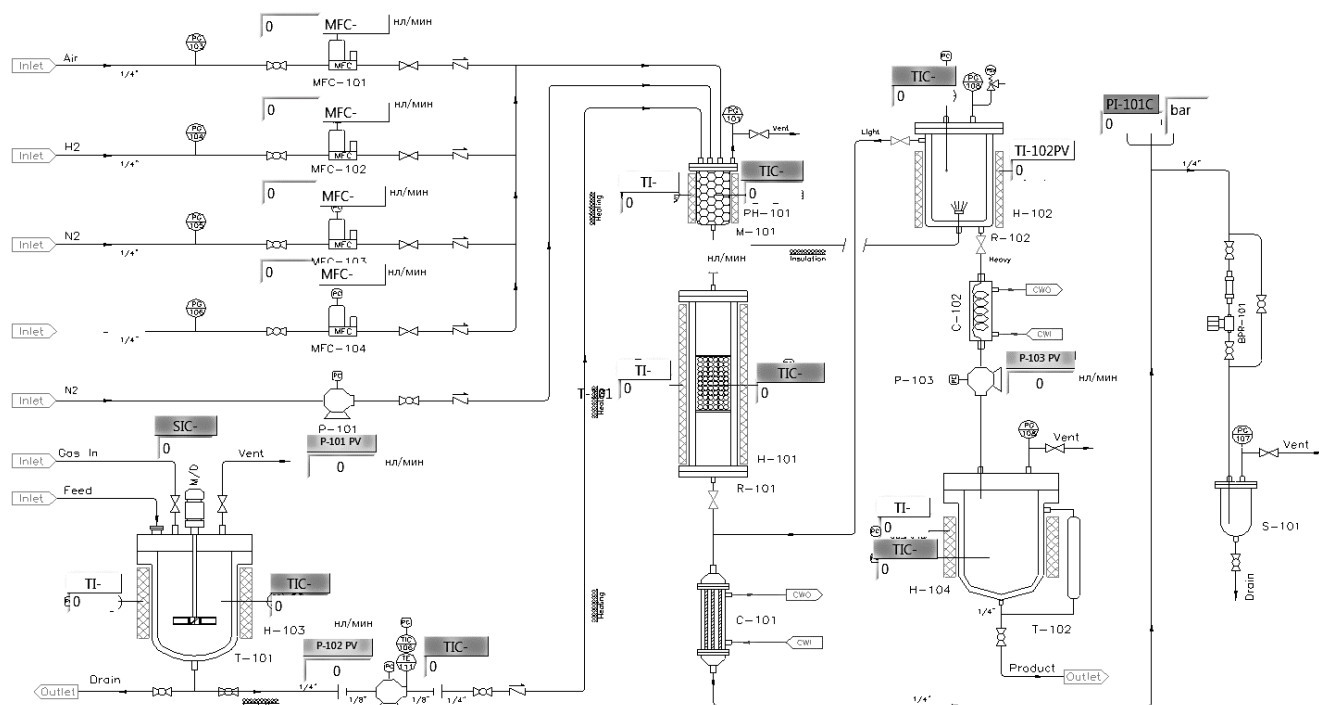


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки (C-Series control system with CS-2000 (Rexo Engineering))

### 2.2.2 Реактор периодического действия

Экспериментальные исследования проводились в реакторе периодического действия, оснащенный термопарой и манометром подключенными к регистрирующему прибору, вентилем тонкой регулировки, контроль температуры в реакторе осуществлялось с помощью нагревательной рубашки и охлаждающего змеевика (рисунок 2.2). Влияние развитой поверхности угольной добавки на низкотемпературный крекинг тяжелой нефти проводили при температуре 365 °С и давлении 17 МПа в атмосфере азота и субкритического водного флюида, содержание в нефти угольной добавки составляло 2,5 масс. %. Крекинг гудрона в присутствии водорода проводили в интервале температур 435 – 460 °С и давлении 17 МПа, модифицированную угольную добавку добавляли в количестве 1,5 масс. %. Высокое давление в реакторе достигалось за счет роста температуры,

время эксперимента при заданных условиях не превышала 40 мин. далее реактор охлаждался до 25 °С, отбирался газ, сбрасывалось избыточное давление.

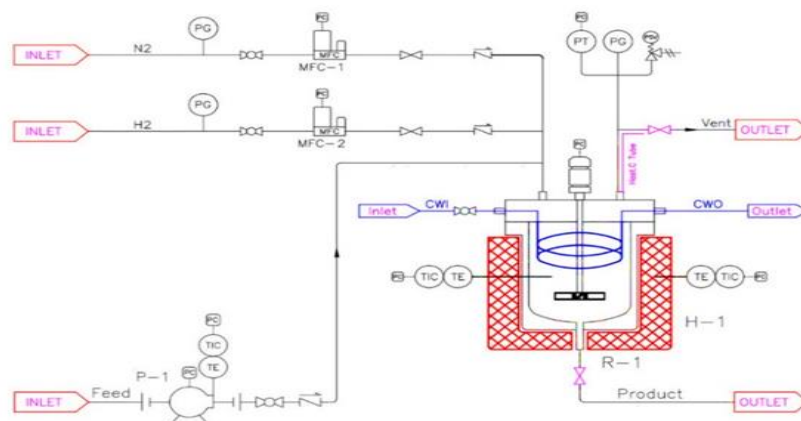


Рисунок 2.2 – Схема реактора

## 2.3 Методы анализа

Состав и свойства объектов и продуктов экспериментов изучался с помощью современных методов анализа: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализа, жидкостно-адсорбционной хроматографии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

### 2.3.1 Низкотемпературной адсорбции и десорбции азота

Удельную поверхность угольных добавок исследовали методом БЭТ с использованием анализатора площади поверхности и размера пор Nova 1200e (США), применяя изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота. Также на основе данных низкотемпературной адсорбции и десорбции азота угольных добавок методом ВЖН определены объем мезопор (от 2 до 50 нм) и их распределение по размерам, а также объем и площадь микропор (до 50 нм) были найдены с использованием метода t-методу де Бура. Внешнюю удельную

поверхность частиц угольной добавки определяли в соответствии с базовыми стандартами ASTM 6556 «Стандартный метод испытаний технического углерода – общая и внешняя площадь поверхности по адсорбции азота».

### **2.3.2 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия**

Для определения элементного состава использовали рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества исследовали на приборе ZSX PRIMUS II (Rigaku).

### **2.3.3 Рентгеноструктурный анализ**

Фазовый состав угольных добавок осуществлялся с геометрией съемки по Брэгг–Брентано в интервале углов  $2\theta$  от  $-3^\circ$  ÷  $162^\circ$ . Шаг экранирования  $0,0001^\circ$ , с возможностью качественного и количественного фазовых анализов слоев в тонкопленочных структурах и дисперсных системах; определения межплоскостных расстояний в кристаллических пленках в диапазоне линейных размеров от 0,004 до 10,000 нм. Определяемая массовая доля отдельной фазы 0,1-100,0 %. Для анализа состава, структуры и свойств различных материалов, основанные на взаимодействии рентгеновского излучения с материалом образца используется рентгеновский дифрактометр SmartLab (RIGAKU).

### **2.3.4 Определение содержания серы в тяжелом нефтяном сырье**

Для определения общего содержания серы методом инфракрасного поглощения использовали инфракрасный анализатор серы (5E-IRSIICKiC 5E-IRS II).

### **2.3.5 Термический анализ**

Термический анализ (ТА) был проведен на синхронном термоанализаторе STA 6000 (PerkinElmer) с температурным диапазоном от 15 до 1000 ° С и скоростью сканирования 0.1°/мин - 100°/мин, тигли для образцов из  $Al_2O_3$ .



### **2.3.6 ИК-Фурье-спектроскопия**

Экстракты до и после гидротермальных опытов, а также из водной фазы, исследованы комплексом физико-химических методов анализа, система синхронного ТГ/ДСК/ИК/ГХМС анализа: анализатор STA6000 + ИК-спектрометр Spectrum + хромато-масс спектрометр Clarus (PERKIN ELMER).

### **2.3.7 Газовая хроматография**

Анализ состава газообразных веществ проводился с помощью метода газовой хроматографии на хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000» для измерения содержания компонентов в газовых средах, жидких и твердых веществах и материалах и исследование индивидуального углеводородного состава n-алканов и ациклических изопреноидов во фракции насыщенных углеводородов проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе фирмы «PerkinElmer».

### **2.3.8 Жидкостно-адсорбционная хроматография**

Групповой состав (SARA-анализ) определялся жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия по стандартам ASTM D4124-09 и ГОСТ 32269-2013. В начале процесса осуществляли осаждение асфальтенов с использованием метода Гольде в холодном состоянии, результате полученные мальтены, которые включали три другие группы соединений: насыщенные углеводороды, ароматические соединения и смолы. Нефть смешивали с н-гептаном в соотношении 1г:40мл (нефть:растворитель), перемешивали в течение 1 часа, далее оставляли в темном месте на ночь (до 16 часов). По истечению времени отстоявшую смесь отфильтровали при помощи бумажных фильтров и проводили горячую экстракцию мальтенов с н-гептаном в экстракторе Сокслета. Когда растворитель, полностью обесцветился, процесс экстракции завершали, далее с помощью ротационного испарителя из фильтра извлекали асфальтены, которые растворялись в толуоле. Растворитель выпаривали в роторном

испарителе, после чего определяли содержание асфальтенов в полученном растворе. Разделяли мальтены на хроматографической стеклянной колонке (20 × 500 мм), которую нейтральным оксидом алюминия для хроматографии (ТУ 6-09-3916 фр. 0,04-0,16 мм), предварительно прокаленным при температуре 450 °С в течение 3 часа. Для предварительного смачивания наполнителя перед загрузкой пробы в колонку приливали н-гексан (50 см<sup>3</sup>). Далее загружали в колонку мальтены в виде раствора в н-гексане. Затем, в последовательности, 230 мл н-гексана, 200 мл толуола и 200 мл смесь толуола / изопропиловый спирт (3:1, об/об) приливали в колонку для элюирования насыщенных углеводородов, ароматических соединений и смол, соответственно. Каждую фракцию выпаривали с помощью роторного испарителя и определяли их содержание.

### **2.3.9 Сканирующая электронная микроскопия**

Исследование морфологии поверхности угольных добавок использовался сканирующий электронный микроскоп EVO LS10 (Германия) и оптический микроскоп, который позволяет получить объемное изображение объекта, определить форму, размеры, строение.

### **2.3.10 Подготовка угольных добавок**

Для сушки, нагрева, выдержки, прокаливания и закалки образцов использовалась универсальная печь UN30, для измельчения угольных добавок использовалась вибрационная мельница - HERZOG.

### **2.3.11 Импрегнирование угольных добавок солями металлов**

Модификация проводилась в трехгорлой колбе на 500 мл, двух бюреток на 25 мл и водяной бани. Установка для модификации активированного угля солями металлов в водяной бане WB-4MS BioSan (термостатирующая, с перемешиванием). Массовое соотношение активированной угольной добавки к металлам составляет 2,3:1, что обусловлено текстурными характеристиками активного угля, а именно объемом пор их размерами и удельной поверхностью.

### 2.3.12 Хромато-масс-спектрометрия

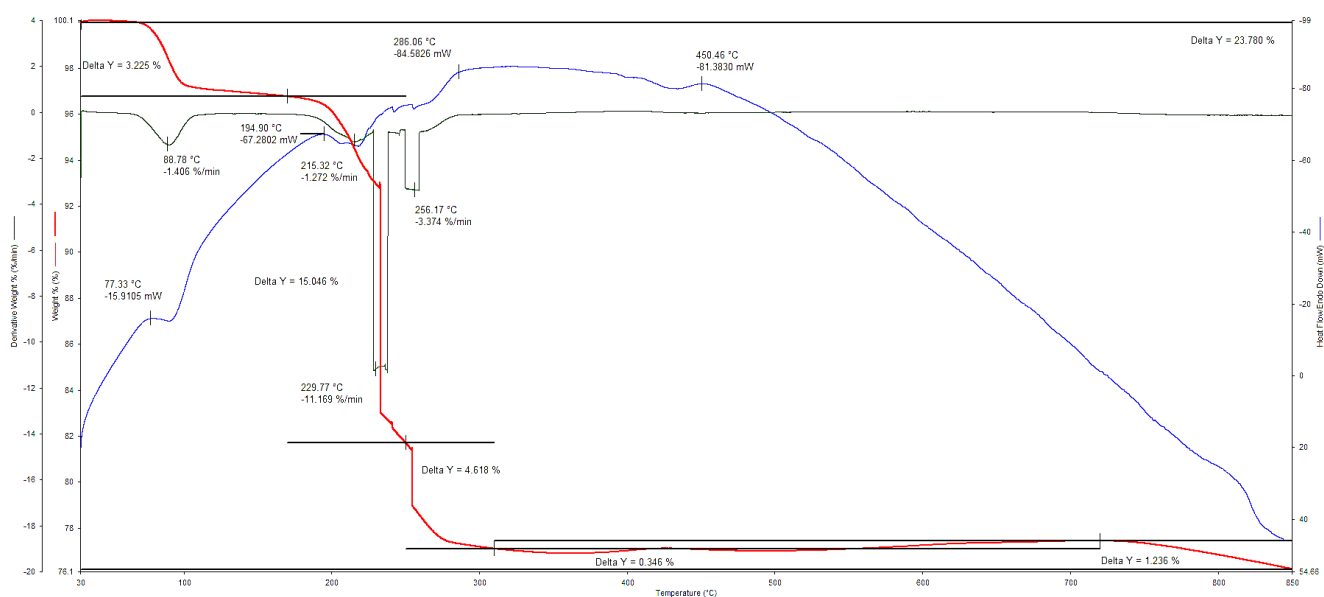
С помощью метода газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) на приборе PerkinElmer TurboMass Gold GS/MS был проведен анализ углеводородного состава. Компьютерная обработка данных в режиме SIM, хроматографирование в режиме линейного программирования в диапазоне от 100 до 300 °С. Капиллярная колонка: длина - 30 м, диаметр - 0,32 мм, с фазой PE-XLB. В диапазоне температур 100-150 °С скорость подъема температуры составляла 12,5 °С/мин. и 3 °С/мин. в диапазоне от 150 до 300 °С. Изотермический режим при начальной температуре длился 2 мин., при конечной температуре (300 °С) – 14 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий (He) со скоростью потока – 2 мл/мин.

### **3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ УГОЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ И МОДИФИКАЦИИ**

#### **3.1 Изучение взаимосвязи текстурных свойств угольных добавок от условий активации**

Для увеличения порового пространства доступного для крупных молекул смол и асфальтенов проводили активацию исходной угольной добавки (образец 1) в паровоздушной среде (образец 2) с последующей термообработкой в токе азота при 400 и 500 °С (образцы 3 и 4, соответственно). Данные термогравиметрического анализа исходной угольной добавки, проведенного в воздушной и азотной среде, указывают преимущественно на пять температурных областей (рисунок 3.1). Кривые ТГ полученные в воздушной и азотной среде демонстрирует одинаковую тенденцию, что обусловлено структурой угольной добавки. Первые эндотермические эффекты возникают при температуре от 30 до 170 °С (таблица 3.1), что связано с испарением гигроскопической влаги из угля и потерей легколетучих компонентов. При температуре выше 170 °С в воздушной среде происходит большая потеря массы (15,05 масс. %) с максимумом при 229 °С, что обусловлено термическим разложением фрагментов его молекулярной структуры сопровождающимся уменьшением массы, которое значительно усиливается при температуре выше 220 °С. В аналогичном температурном интервале на кривой ТГА потеря массы угольной добавки в среде азота незначительна (3,37 масс. %) и обусловлена деструкцией С–Н связей, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Потеря массы в интервалах от 250 до 310 °С соответствуют периоду деструкции и сгорания алифатических и алициклических фрагментов добавки, а при дальнейшем нагреве до 720 °С происходит разрушение ароматических структур, разложение и окисление органической массы угля с экзотермическим эффектом. При температурах выше 450 °С интенсивность экзотермических эффектов начинает снижаться.

a)



б)

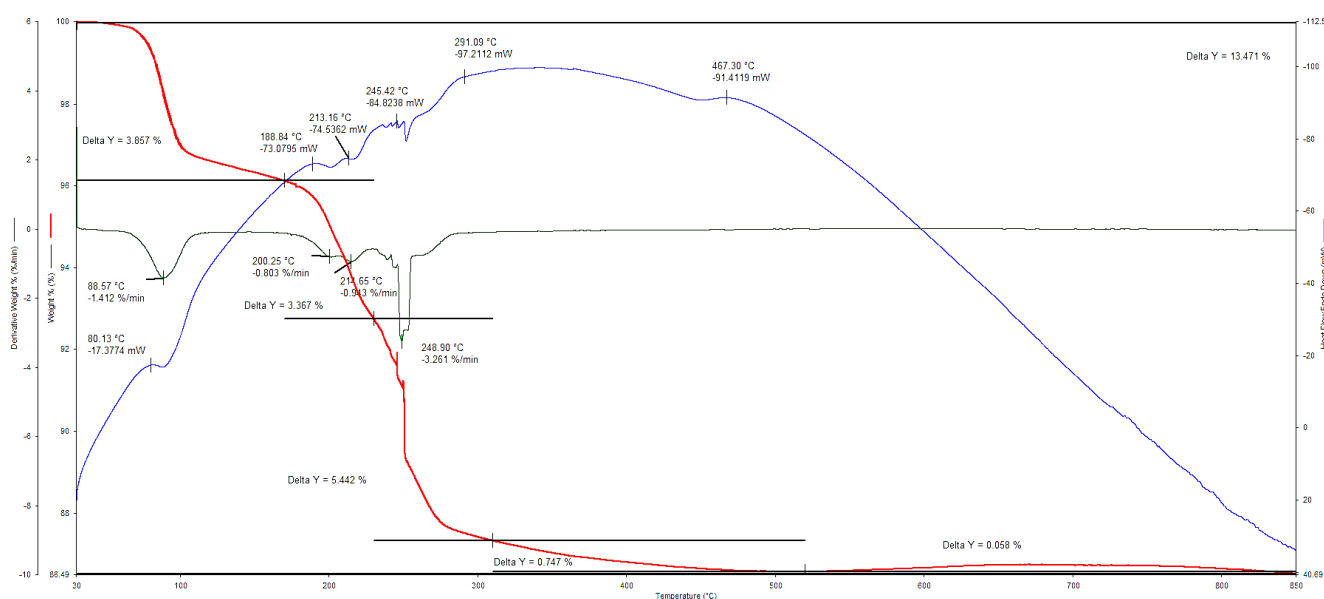


Рисунок 3.1 – Термический анализ исходной угольной добавки в среде:  
а) воздуха; б) азота

В интервале температур 720-850 °C происходит разложение и окисление неорганических соединений минеральной части добавки. При термическом анализе угольной добавки в токе азота суммарная потеря массы составила 13,42 масс. %, а в воздушной среде составила 23,78 масс. %.

Таблица 3.1 – Результаты термического анализа исходной угольной добавки

| Газовая среда | Интервал температур (максимум эффекта), °C / потеря массы, масс. % |           |           |           |           | Общая потеря массы °C, масс. % |
|---------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------|
|               | 30-170 /                                                           | 170-230 / | 230-310 / | 310-520 / | 520-850 / |                                |
| Азотная       | 3,86                                                               | 3,37      | 5,44      | 0,75      | 0,06      | 13,42                          |
| Воздушная     | 3,22                                                               | 15,05     | 4,62      | 0,35      | 1,24      | 23,78                          |

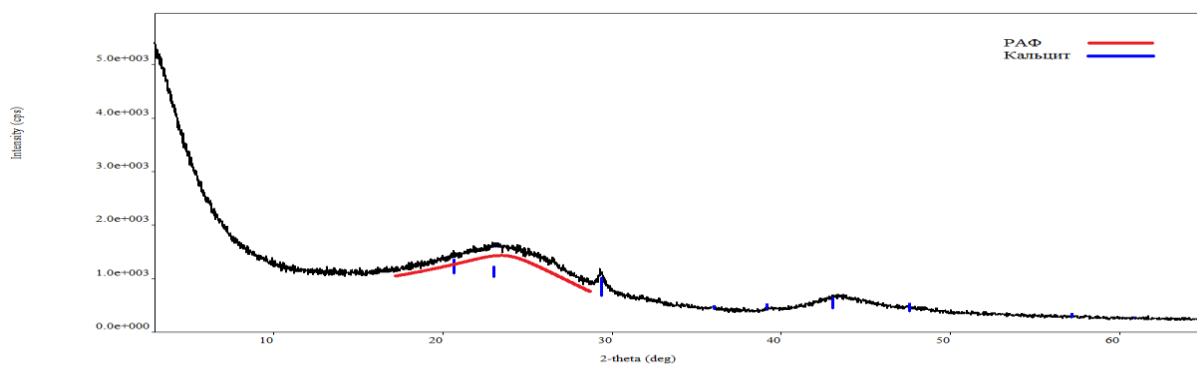
Полученные результаты указывают на достаточно высокую степень окислительной деструкции угольной добавки необходимой для развития большой сорбционной площади поверхности при высокотемпературной активации в воздушной среде. Активацию добавки проводили в интервале температур от 600 до 800 °C на лабораторной каталитической установки (рисунок 2.2). Предварительно проводили карбонизацию угольной добавки при 800 °C, затем активацию паровоздушной смесью при температуре до 600 °C (образец 2).

По данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.2) угольные добавки характеризуются выраженной аморфной фазой (обозначена красной линией) и окристаллизованной фазой кальцита (обозначена синей линией).

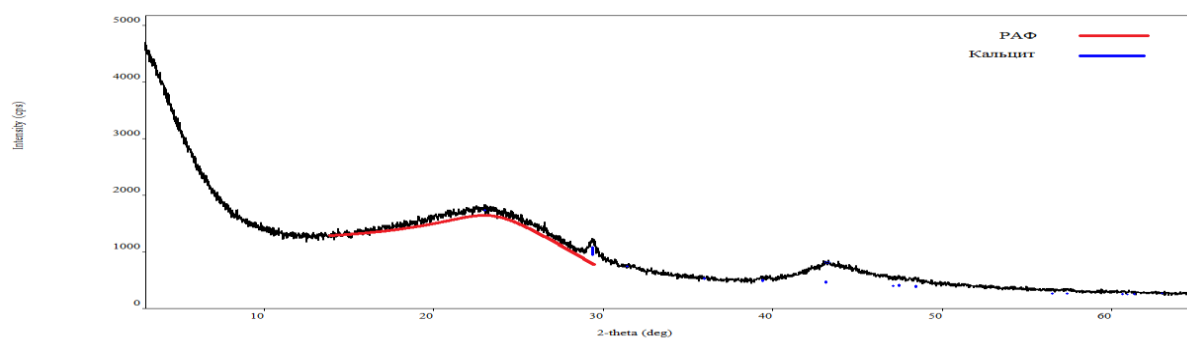
В результате активации угольной добавки снижается содержание кальцита. При последующей термообработке активированной угольной добавки в токе азота при 500 °C наблюдается снижение доли аморфной фазы.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа угольной добавки состоят более чем на 90 % из углерода (таблица 3.2). Угольные добавки характеризуются низким содержанием серы (до 0,7 масс. %). Преобладающими металлами в добавках являются кальций, железо, кремний и магний.

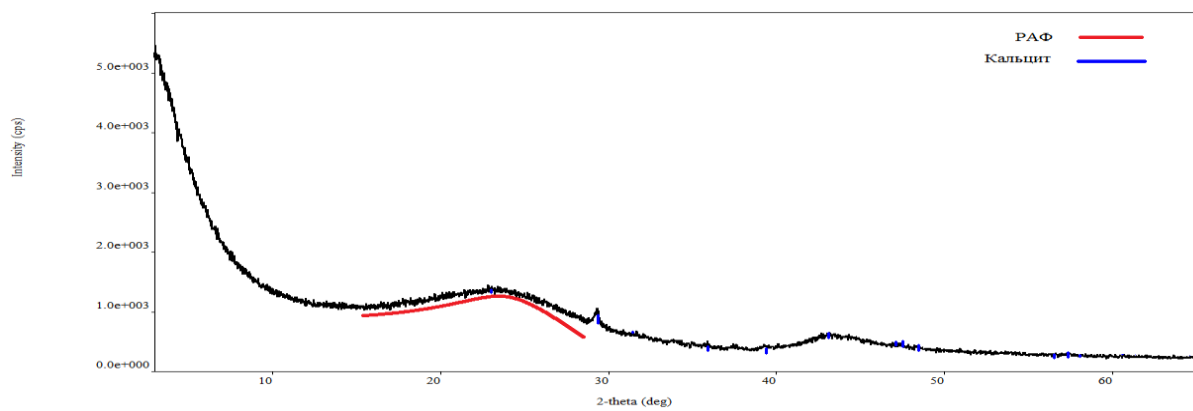
4



3



2



1

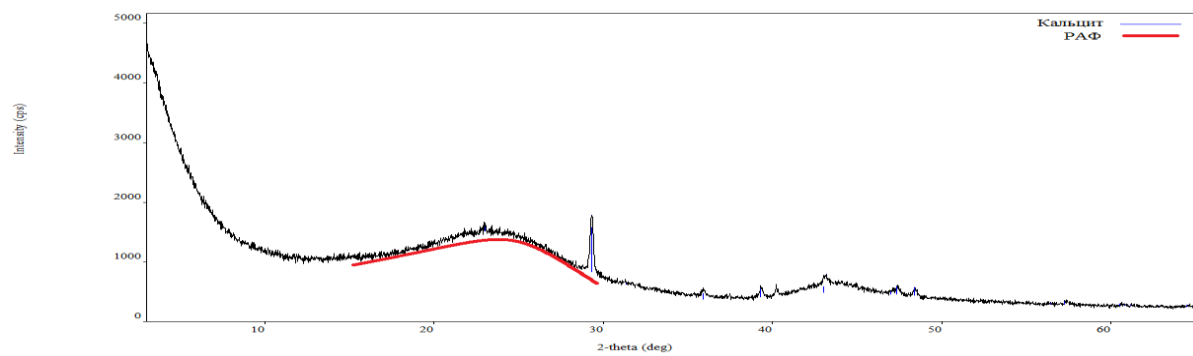


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма угольных добавок 1-4

Угольные добавки (УД), полученные в результате активации водяным паром и током азота характеризуются повышенным содержанием углерода. После термообработки добавки в токе азота в их составе значительно снижается содержание водорода, в меньшей мере произошло снижение содержания кремния и алюминия.

Таблица 3.2 – Элементный состав активированных угольных добавок

| УД | Элементный состав, масс. % |          |           |          |           |           |           |           |          |
|----|----------------------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
|    | <i>C</i>                   | <i>H</i> | <i>Ca</i> | <i>S</i> | <i>Mg</i> | <i>Fe</i> | <i>Si</i> | <i>Al</i> | <i>K</i> |
| 1  | 90,44                      | 8,66     | 0,20      | 0,25     | 0,15      | 0,13      | 0,05      | 0,02      | 0,1      |
| 2  | 93,16                      | 5,93     | 0,11      | 0,32     | 0,14      | 0,20      | 0,02      | 0,02      | 0,1      |
| 3  | 94,09                      | 5,05     | 0,14      | 0,42     | 0,05      | 0,12      | 0,02      | 0,01      | 0,1      |
| 4  | 95,76                      | 2,92     | 0,37      | 0,48     | 0,04      | 0,29      | 0,03      | 0,01      | 0,1      |

Как видно из морфологии поверхности угольных добавок, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.3), в результате активации увеличивается размер макропор, представляющие собой впадины и углубления преимущественно округлой формы диаметром от 513 нм до 1,3 мкм.

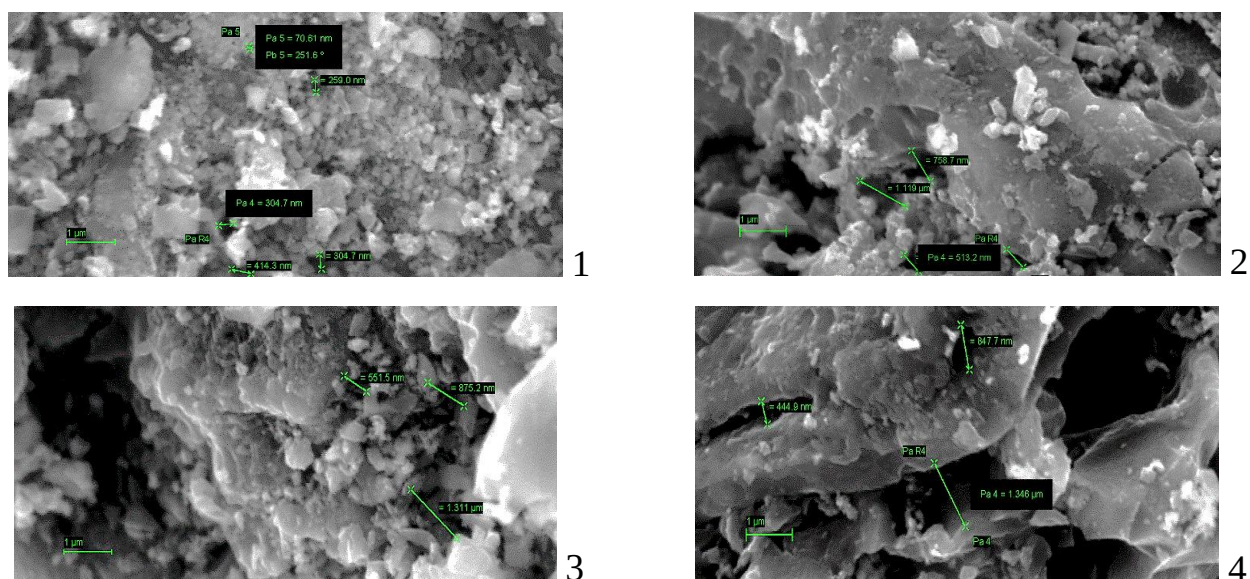


Рисунок 3.3 – Морфология поверхности угольных добавок 1-4



Внешняя поверхность добавок характеризуется ярко выраженным рельефом. Кроме того, в составе угольных добавок, полученных активацией в токе азота, присутствуют макропоры размером более 1 мкм. Повышение температуры активации с 400 до 500 °С в токе азота не приводит к существенному изменению морфологии добавок, но способствует образованию большего количества макропор в виде щелей, полостей и каналов. Установлены существенные различия в характеристиках пористой структуры Угольных добавок, полученных методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рисунок 3.4). Изотермы имеют схожий вид и имеют преимущественно «ленгмюровский тип», характерный для микропористых добавок. На начальном участке изотерм наблюдается резкое увеличение адсорбции в области низких относительных давлений, что указывает на адсорбцию в микропорах.

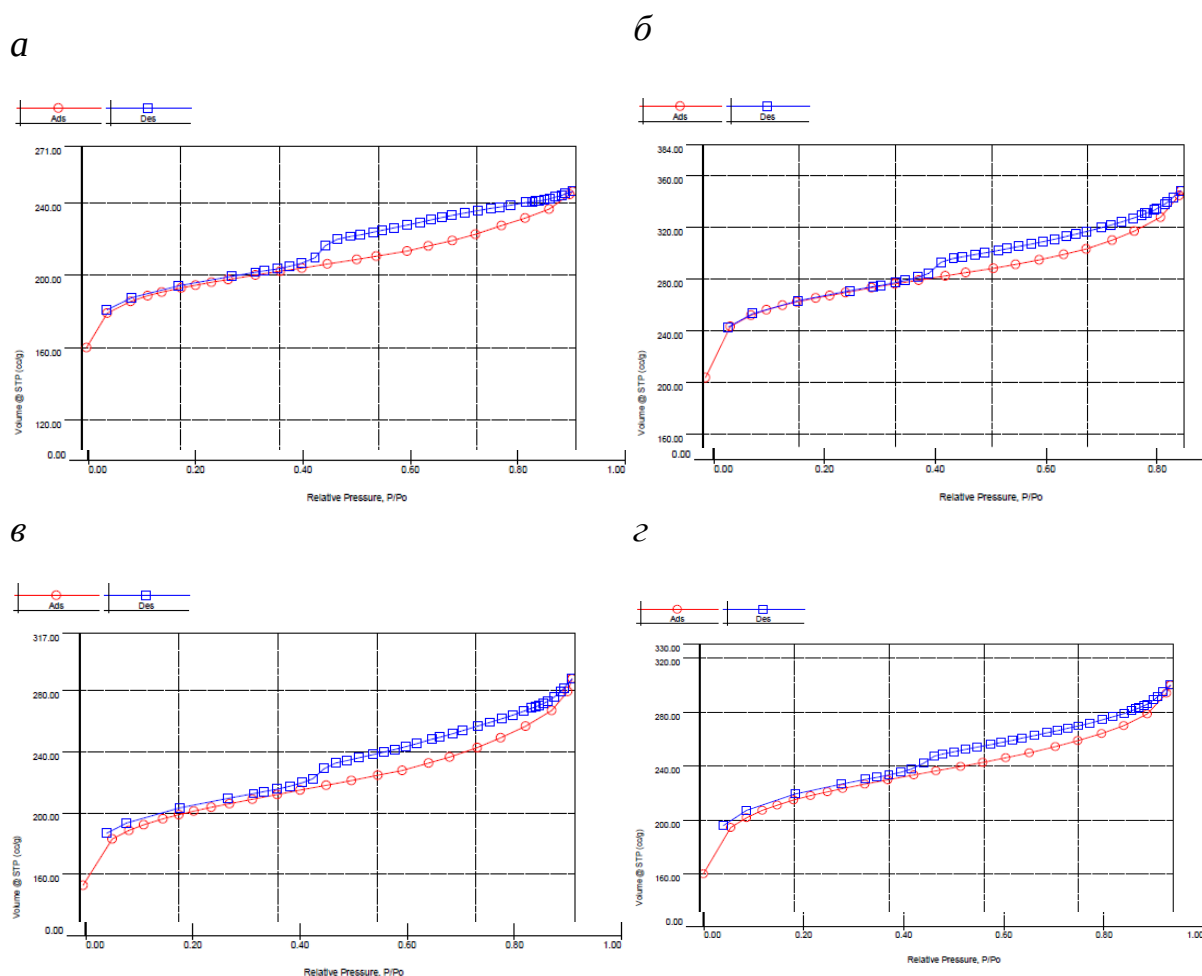


Рисунок 3.4 – Изотермы сорбции азота угольных добавок:

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4

Петля гистерезиса, на изотермах свидетельствует о наличии необратимой капиллярной конденсации в мезопорах. На присутствие в угольных добавок макропор указывает S-образный вид кривой, свидетельствующей о протекании полимолекулярной адсорбции (сначала на поверхности формируется заполненный монослой, а затем идет формирование последующих слоев, что и приводит к появлению S-образной изотермы адсорбции) характерной для дисперсных макропористых объектов. Таким образом, анализ изотерм сорбции азота на угольных добавках показал, что они содержат поры различных размеров. Выпуклый характер изотерм указывает на наличие в добавках мелких пор (микропор). Форма петель гистерезиса изотерм указывает на неравномерное распределение размеров мезопоров по объему и форме. По данным изотермам рассчитаны текстурные характеристики угольных добавок (таблица 3.3).

Таблица 3.3 –Текстурные характеристики активированных угольных добавок

| Показатели                                                       | Исх.<br>угольная<br>добавка | Активация,<br>600-800 °С | Термическая<br>обработка<br>добавки (2) в токе<br>$N_2$ |               | Угольные добавки<br>компании RWE<br>(Германия) |       |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------|-------|
|                                                                  |                             |                          | при<br>400 °С                                           | при 500<br>°С |                                                |       |
| Угольная<br>добавка, №                                           | 1                           | 2                        | 3                                                       | 4             | 5                                              | 6     |
| Площадь<br>поверхности<br>по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г              | 398,2                       | 712,3                    | 807,5                                                   | 768,6         | 282,4                                          | 267,9 |
| Площадь<br>микропор по<br>t-методу де<br>Бура, м <sup>2</sup> /г | 263,7                       | 618,5                    | 652,9                                                   | 600,3         | 116,5                                          | 119,6 |
| Общий<br>объем пор,<br>см <sup>3</sup> /г                        | 0,17                        | 0,46                     | 0,58                                                    | 0,54          | 0,13                                           | 0,12  |
| Объем пор<br>от 10-100 нм,<br>см <sup>3</sup> /г                 | 0,008                       | 0,12                     | 0,19                                                    | 0,18          | 0,03                                           | 0,01  |

Исследованные угольные добавки демонстрируют высокую линейную зависимость значений удельной площади поверхности по БЭТ и объема микропор по методу t-методу де Бура (рисунок 3.5). Линейная зависимость значений удельной поверхности угольных добавок от объема микропор свидетельствует о высокой доле поверхности микропор в значении удельной поверхности по БЭТ.

Следует отметить, что размеры микропор уступают размерам ассоциатов асфальтенов, и их поверхность становится недоступной для адсорбции асфальтенов.

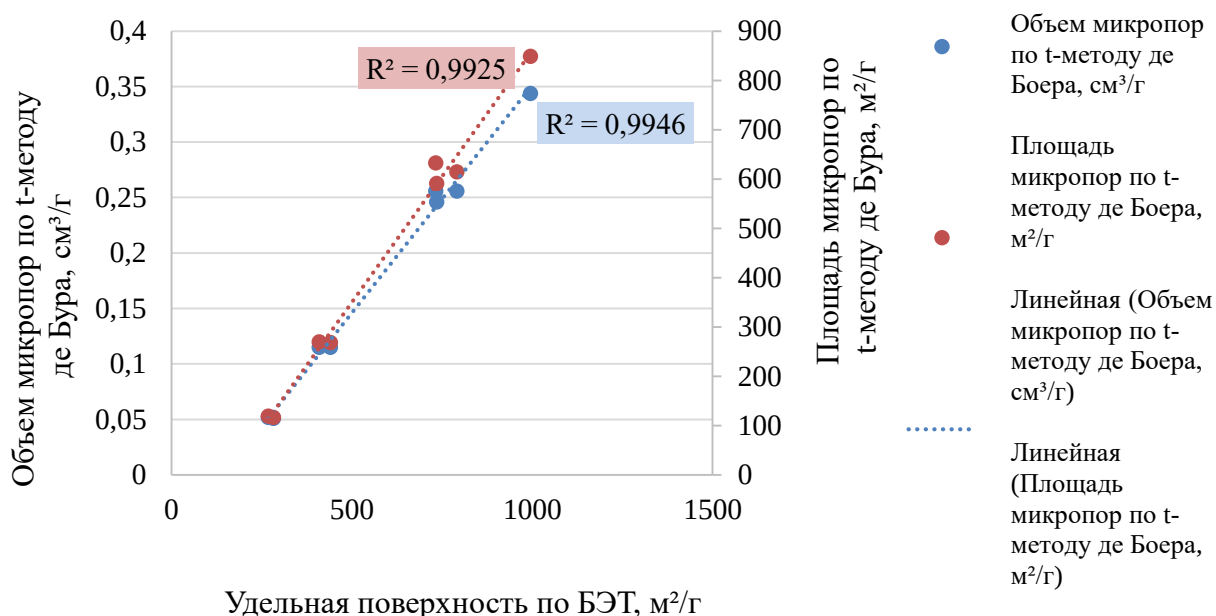


Рисунок 3.5 – Корреляционная зависимость удельной поверхности угольных добавок от объема и площади микропор

Высокие значения общей площади поверхности на фоне низких значений площади внешней поверхности свидетельствуют о наличии в угольных добавках большого количества микропор. Основной объем пор в исх. угольной добавке (1) занимают поры диаметром 2 - 10 нм (рисунок 3.6), диаметр которых недостаточен для диффузии и адсорбции крупных молекул асфальтенов и их ассоциатов, имеющих размеры 2 - 50 нм и выше (мезо- и макропоры). В этом случае адсорбция асфальтенов происходит не на развитой внутрипоровой поверхности угольной добавки, а на их внешней поверхности, которая составляет всего 136,1

м<sup>2</sup>/г соответственно. Активация угольной добавки приводит к увеличению удельной поверхности с 398,2 м<sup>2</sup>/г (образец 1) до 712,3 м<sup>2</sup>/г (образец 2), а также к увеличению объемов микро-, мезо- и макропор почти в 2 раза.

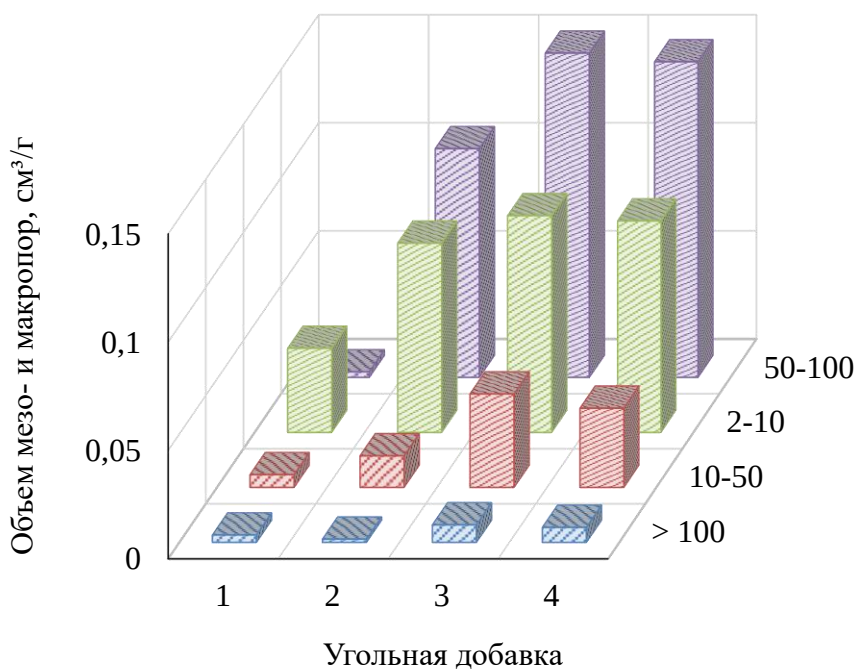


Рисунок 3.6 – Распределение диаметров пор (нм) по объему см<sup>3</sup>/г в образцах 1 – 4

Последующая термообработка в токе азота при 400 °С приводит к увеличению как внешней, так и общей площади поверхности (до 154,6 и 807,5 м<sup>2</sup>/г, соответственно), а также росту количества мезо- и макропор. Повышение температуры термической обработки с 400 до 500 °С (образец 4), напротив, ведет к снижению площади микропор с 652,9 до 600,3 м<sup>2</sup>/г.

В условиях активации происходит изменение текстурных свойств угольных добавок: высокие значения общей площади поверхности на фоне низких значений площади внешней поверхности свидетельствуют о наличии в них большого количества микропор (с размером менее 2 нм). Так, основной объем в исходной угольной добавке (образец 1) занимают поры диаметром от 2 до 10 нм, диаметр которых недостаточен для диффузии и адсорбции крупных молекул асфальтенов и их ассоциатов, имеющих размеры от 10 до 100 нм и выше (мезо- и макропоры).

В этом случае адсорбция асфальтенов происходит не на развитой внутрипоровой поверхности угольной добавки, а на их внешней поверхности. Активация угольной добавки приводит к увеличению удельной поверхности с 398,2 м<sup>2</sup>/г (образец 1) до 712,3 м<sup>2</sup>/г (образец 2), преимущественно за счет увеличения количества микропор до 0,25 см<sup>3</sup>/г. Последующая обработка в токе азота при 400 °С приводит к увеличению общей площади поверхности (до 807,5 м<sup>2</sup>/г, соответственно), а также росту количества мезо- и макропор. Повышение температуры термической обработки с 400 до 500 °С (образец 5), напротив, ведет к снижению площади микропор с 652,9 до 600,3 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, наибольшим объемом мезо- и макропор 10-100 нм обладает угольная добавка 3 прошедшая стадию термообработки в токе азота при 400 °С.

### **3.2 Модификация и сопоставительный анализ состава и структуры порового пространства угольных добавок**

Модификация угольной добавки (3) заключалась в импрегнировании оксидных фаз Ni/Al и Ni/Fe в количествах от 0,5 до 10 масс. %. Выбор металлов обусловлен их способностью в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья интенсифицировать реакции деструкции смолисто-асфальтеновых веществ, гидрогенолиза и гидролиза гетероатомных компонентов, дегидрирования нафтеновых углеводородов, гидрирования образующихся непредельных соединений. Импрегнирование оксидных фаз в состав угольных добавок выполнялось стандартным методом соосаждения из предварительно приготовленных водных растворов нитратов Ni<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> и Fe<sup>+3</sup> с соотношением двух- и трехвалентных катионов металлов 2:1 и 3:1. На заключительной стадии модификации проводили термообработку угольной добавки при температуре 400 °С в атмосфере N<sub>2</sub>. Превалирующее содержание Ni – обладающего гидрирующей функцией в составе оксидов обусловлено тем, что при термическом крекинге тяжелого нефтяного сырья необходимо ингибировать интенсивно протекающие вторичные реакции с образованием коксообразных веществ и продуктов

поликонденсации. Соотношение катионов металлов 2:1 и 3:1 также обеспечивает образование оксидных фаз мезопористой структуры отличающейся наибольшей площадью поверхности.

### 3.2.1 Сопоставительный анализ состава и структуры порового пространства Ni/Al и Ni/Fe оксидов на угольных добавках

Для повышения каталитической активности активированного угля (3) в его состав импрегнировали оксидные фазы Ni/Al и Ni/Fe. Выбор металлов обусловлен их способностью инициировать и ускорять реакции деструкции и гидрирования смолисто-асфальтеновых веществ в процессах крекинга тяжелого нефтяного сырья.

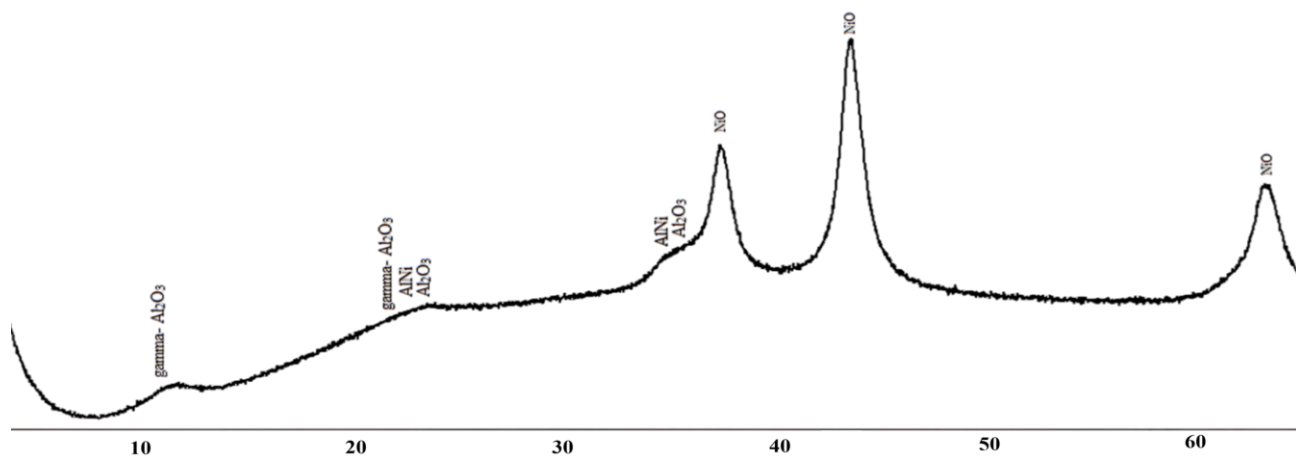
Модификация угольной добавки была проведена стандартным методом соосаждения, что привело к увеличению содержания алюминия, никеля и железа в составе угольной добавки (таблица 3.4). Эти данные подтверждаются также результатами рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 3.5).

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллические фазы оксидов Ni/Al (2:1) состоят из оксида никеля (II) и оксидов алюминия в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации. Кристаллическая фаза оксидов Ni/Fe состоит из оксидов двухвалентного никеля и оксидов двух- и трехвалентного железа, что подтверждается данными дифрактограммы (рисунок 3.7).

Таблица 3.4 – Элементный состав образцов Ni/Al (2:1), Ni/Al (3:1), Ni/Fe (2:1), Ni/Fe (3:1)

| Угольная добавка | Элементный состав, масс. % |          |           |          |           |           |           |           |           |
|------------------|----------------------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                  | <i>C</i>                   | <i>H</i> | <i>Ca</i> | <i>S</i> | <i>Mg</i> | <i>Fe</i> | <i>Si</i> | <i>Al</i> | <i>Ni</i> |
| Ni/Al (2:1)      | 89,2                       | 4,2      | 0,59      | 0,13     | 0,1       | 0,01      | 0,52      | 0,75      | 4,5       |
| Ni/Al (3:1)      | 88,87                      | 3,72     | 0,01      | 0,22     | 0,17      | 0,01      | 0,21      | 1,09      | 5,7       |
| Ni/Fe (2:1)      | 88,93                      | 4,06     | 1,84      | 0,01     | 0,18      | 1,39      | 0,59      | 0,09      | 2,91      |
| Ni/Fe (3:1)      | 87,9                       | 4,38     | 0,76      | 0,01     | 0,04      | 1,5       | 0,19      | 0,02      | 5,2       |

Ni/Al (2:1)



Ni/Fe (2:1)

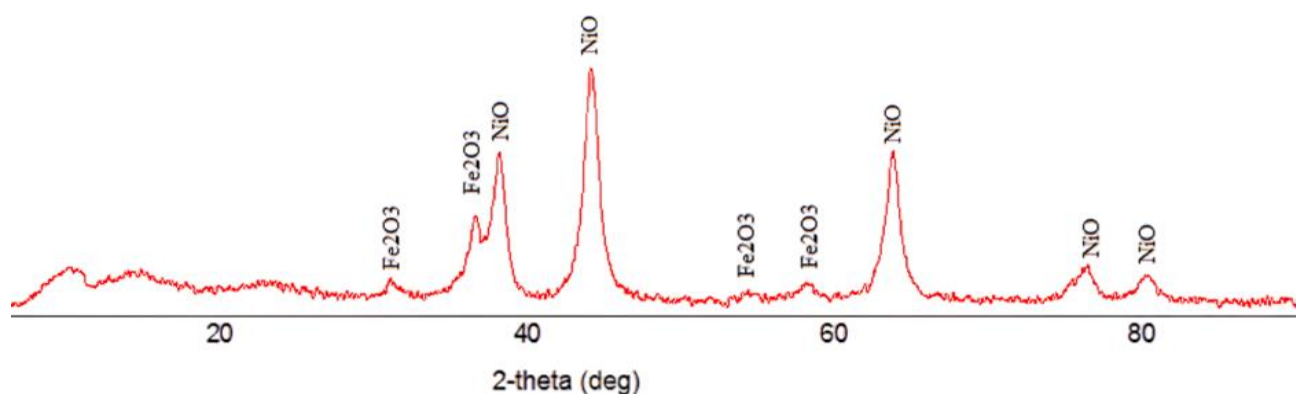


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы угольных добавок Ni/Al (2:1), Ni/Fe (2:1)

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, кристаллические фазы, входящие в состав оксидов Ni/Al в соотношении 2:1, в основном представлены каталитически активной фазой NiO с допированным оксидом алюминия в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификациях (таблица 3.5).

Кристаллические фазы оксидов Ni/Fe (2:1) состоят из NiO (64 масс. %) и магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (36 масс.%), обладающих каталитической функцией. Увеличение соотношения катионов металлов до 3:1 приводит к увеличению содержания NiO до 72 масс. % и образованию гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 28 масс. %. При увеличении соотношения Ni/Al от 2:1 до 3:1

происходит увеличение размеров образующихся кристаллитов в 2,5 раза, что влечет за собой изменение структуры порового пространства. Аналогичная тенденция прослеживается и при модификации Ni/Fe, где размеры образующихся кристаллитов отличаются почти в три раза.

Таблица 3.5 – Состав оксидных фаз в угольных добавках

| Модификация угольной добавки (3) | Фазовый состав                 |                     | Элементный состав |                     | Размеры образующихся кристаллитов, нм |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------------|
|                                  | Кристаллическая фаза           | Содержание, масс. % | Металл            | Содержание, масс. % |                                       |
| Ni/Al (2:1)                      | NiO                            | 71                  | Ni                | 83                  | 2,4                                   |
|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 39                  | Al                | 17                  | 7,3                                   |
| Ni/Al (3:1)                      | NiO                            | 88                  | Ni                | 91                  | 7,7                                   |
|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10                  | Al                | 9                   | 7,3                                   |
|                                  | NiO <sub>2</sub>               | 2                   |                   |                     | 4,7                                   |
| Ni/Fe (2:1)                      | NiO                            | 64                  | Ni                | 67,4                | 5                                     |
|                                  | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 36                  | Fe                | 32,6                | 1,5                                   |
| Ni/Fe (3:1)                      | NiO                            | 72                  | Ni                | 78,3                | 7,7                                   |
|                                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28                  | Fe                | 21,7                | 5,2                                   |

Импрегнирование оксидных фаз в структуру угольной добавки подтверждается также данными инфракрасной спектроскопии. Основные пики свидетельствуют о присутствии оксидов никеля, алюминия и железа (рисунок 3.8).

Большинство полосы поглощения оксидов перекрываются полосами поглощения структурных групп угольных добавок. ИК – спектры добавок различаются, особенно спектры после термообработки в токе азота, при очевидном внешнем сходстве. На спектрах в области от 720 до 900 см<sup>-1</sup> располагаются полосы поглощения колебания C-H связей в нафтеновых, алифатических и ароматических структурах. При 1380 и 1450 см<sup>-1</sup> наблюдаются интенсивные пики деформационных колебаний в различных алифатических структурах (CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> группы). На спектрах наблюдается также триплет в



области  $740\text{--}890\text{ см}^{-1}$  характерный для внеплоскостных деформационных колебаний связей  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$  ароматических колец, и явно проявляющейся у исходной угольной добавки (1) и угольной добавки (2) после активации паром.

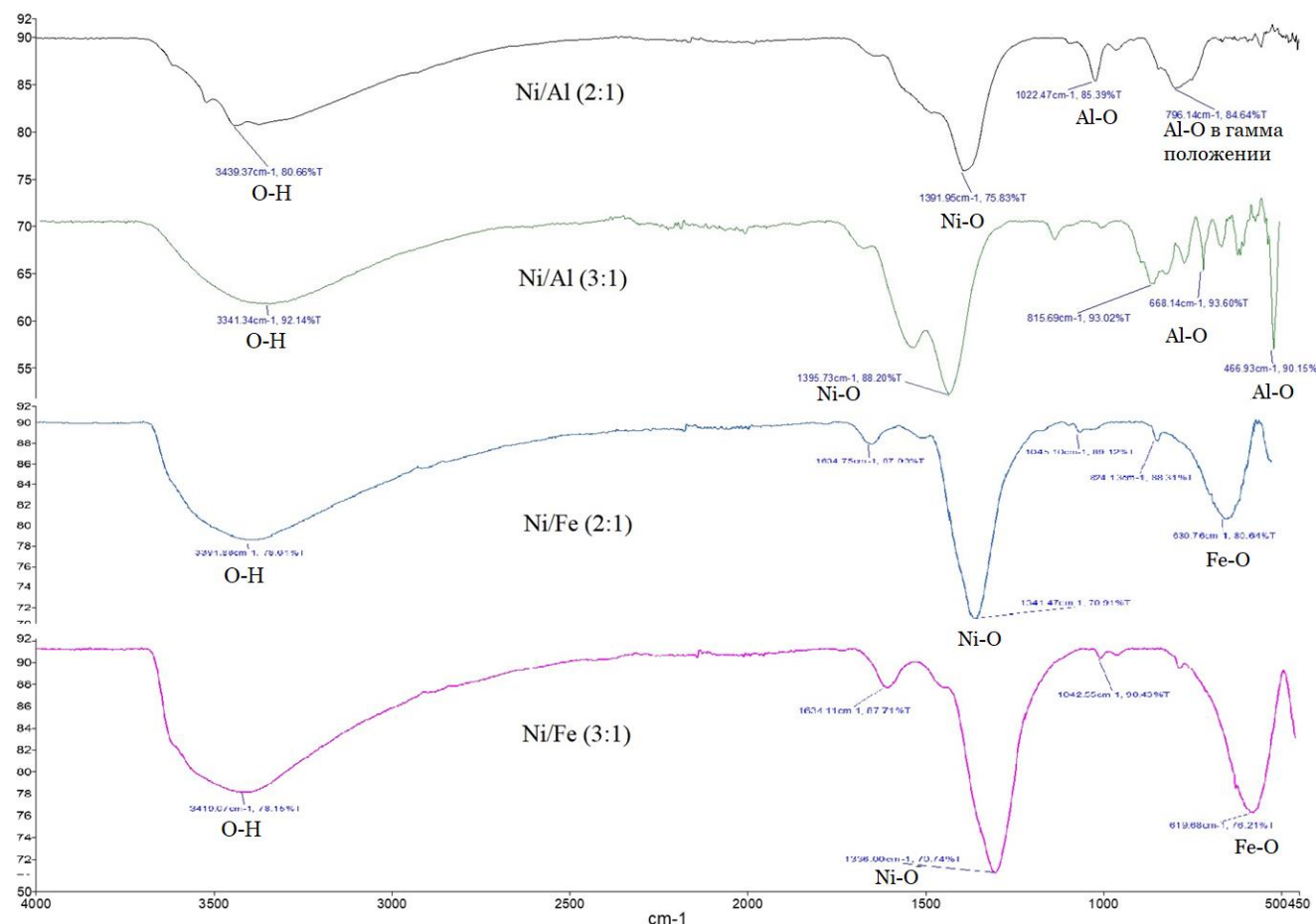


Рисунок 3.8 – ИК-спектральный анализ образцов Ni/Al (2:1), Ni/Al (3:1), Ni/Fe (2:1), Ni/Fe (3:1)

Наличие полосы поглощения  $815\text{ см}^{-1}$  на спектрах указывает на деформационные колебания пара-дизамещенных ароматических циклов. У угольных добавок после термообработки в токе азота (3) и (4), в данной области спектра триплет становится менее выраженным, что указывает на протекающие процессы карбонизации. Однако, следует иметь в виду возможность частичного наложения на полосы группы  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$  полос, обусловленных колебаниями структурных элементов минеральных примесей, присутствующих в добавках. Так, полосами поглощения, присутствующими во всех спектрах, является полоса

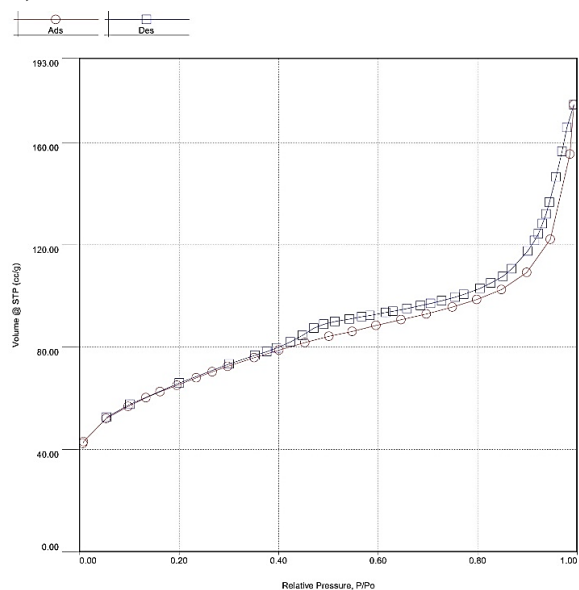
поглощения характерная для кальцита ( $712$ ,  $870$  и  $1435\text{ см}^{-1}$ ) и полоса поглощения  $1022\text{ см}^{-1}$  характерная для валентных колебаний связи Si-O ( $960$ - $1030\text{ см}^{-1}$ ).

Полоса поглощения  $1610\text{ см}^{-1}$  образована колебаниями C-C связей в ароматических структурах. В область широкой полосы поглощения  $3100$ - $3500\text{ см}^{-1}$  входят валентные колебания O-H водородной связи ( $3440\text{ см}^{-1}$ ) характерной для валентных колебаний N-H связей -  $3340\text{ см}^{-1}$ . Пик при  $1500\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие растяжения связей C-C ароматического кольца. На присутствие в образцах угольной добавки сульфоксидных групп (S=O) и кремнистых минералов может свидетельствовать полоса поглощения малой интенсивности в области  $1030\text{ см}^{-1}$ . Пик малой интенсивности на спектрах угольной добавки в области  $1730\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии валентных колебаний карбонильной группы C=O.

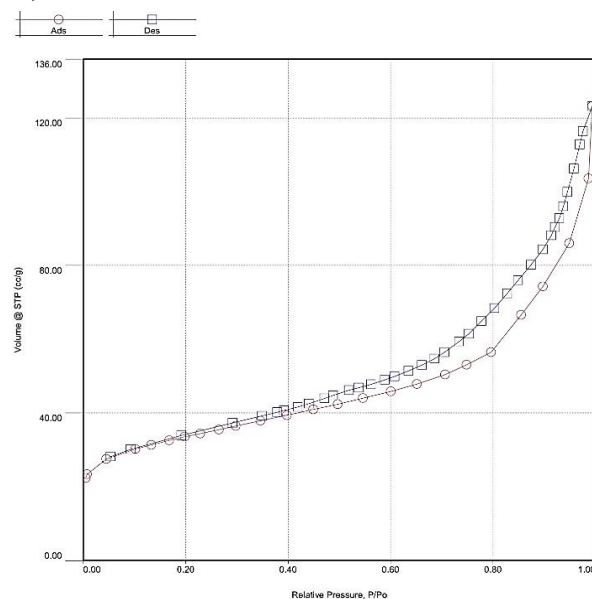
Импрегнирование приводит к появлению в поровом пространстве угольных добавок оксидных фаз, которые в зависимости от размеров концентрируются на входе поверхности поры или внутри, а также на стенках пор, в результате чего удельный объем микропор уменьшается до 89 %, мезопор с размерами от 2 до 10 нм на 40 – 50 %. Желаемый объем пор с размерами от 10 до 100 нм в модифицированных угольных добавках варьируется от 0,07 до 0,12 (рисунок 3.9, 3.10). По сравнению с исходной угольной добавкой в модифицированной при соотношении (2:1) Ni/Al и Ni/Fe наблюдается увеличение количества мезо- и макропор.

По сравнению с исходной активированной угольной добавкой и известными аналогами (RWE) модифицированные образцы обладают меньшей площадью поверхности по BET, которая составляет от 119,5 до 230,5  $\text{м}^2/\text{г}$ , а также площадью поверхности микропор (таблица 3.6).

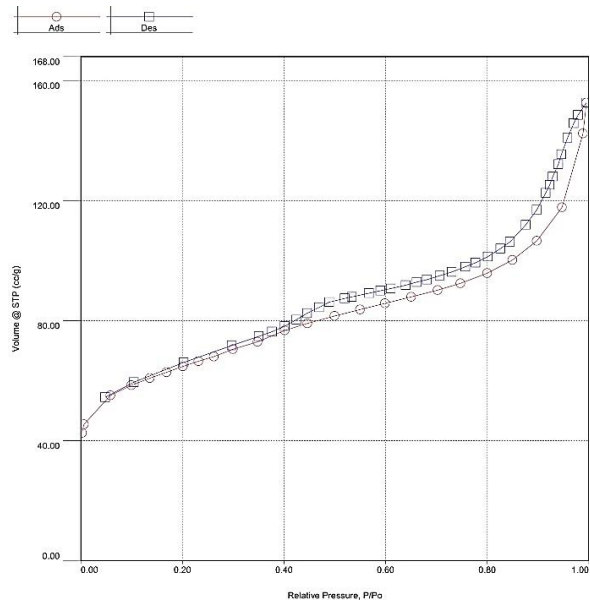
a)



б)



в)



г)

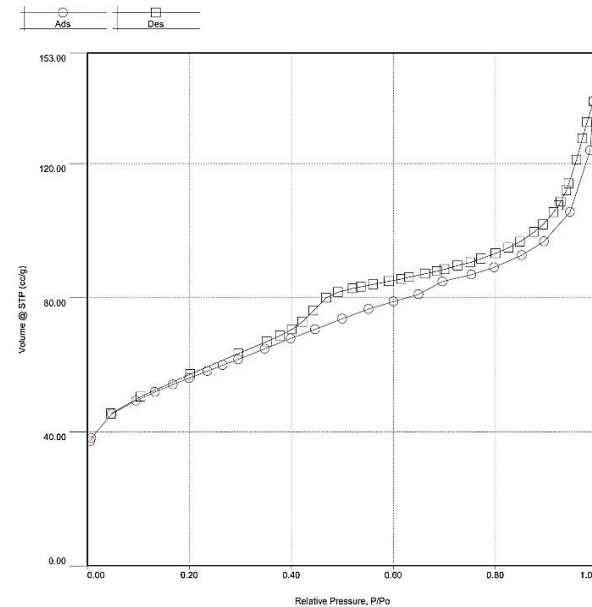


Рисунок 3.9 – Изотерма адсорбции-десорбции образцов Ni/Al (2:1) (а), Ni/Al (3:1) (б), Ni/Fe (2:1) (в), Ni/Fe (3:1) (г)

Изменение площади поверхности порового пространства связано с изменением распределения объема пор по размерам в модифицированных угольных добавках (рисунок 3.10).

Таблица 3.6 – Характеристики модифицированных добавок Ni/Al и Ni/Fe

| Показатели                                                     | Условия модификации<br>угольной добавки (3) |       |       |       | Угольные<br>добавки RWE<br>(Германия) |       |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------------|-------|
|                                                                | Ni/Al                                       |       | Ni/Fe |       |                                       |       |
|                                                                | 2:1                                         | 3:1   | 2:1   | 3:1   |                                       |       |
| Угольная добавка, №                                            | 1                                           | 2     | 3     | 4     | 5                                     | 6     |
| Площадь поверхности по<br>ВЕТ, м²/г                            | 230,3                                       | 119,5 | 230,5 | 197,5 | 282,4                                 | 267,9 |
| Площадь поверхности<br>микропор по t-методу де<br>Бура, м²/г   | 90,91                                       | 53,2  | 101,6 | 65,7  | 116,5                                 | 119,6 |
| Площадь поверхности мезо-<br>и макропор по методу ВЈН,<br>м²/г | 51,8                                        | 69,3  | 69,8  | 75,8  | 85,6                                  | 88,0  |
| Объем микропор по t-методу<br>де Бура, см³/г                   | 0,042                                       | 0,020 | 0,044 | 0,029 | 0,051                                 | 0,052 |
| Объем мезо- и макропор по<br>методу ВЈН, см³/г                 | 0,185                                       | 0,155 | 0,153 | 0,146 | 0,127                                 | 0,08  |
| Объем пор от 10-100 нм,<br>см³/г                               | 0,12                                        | 0,09  | 0,09  | 0,07  | 0,03                                  | 0,01  |

Импрегнирование приводит к появлению в поровом пространстве угольных добавок оксидных фаз (рисунок 3.7), которые в зависимости от размеров пор концентрируются на входе и/или на стенках пор, в результате чего удельный объем микропор уменьшается на 65 – 89 %, мезо- и макропор на 40 – 50 %, в первую очередь за счет потери мелких пор с размерами от 2 до 10 нм, увеличивается желаемый объем пор с размерами от 10 до 100 нм и выше, доступный для адсорбции крупных асфальтеновых молекул и их ассоциатов.

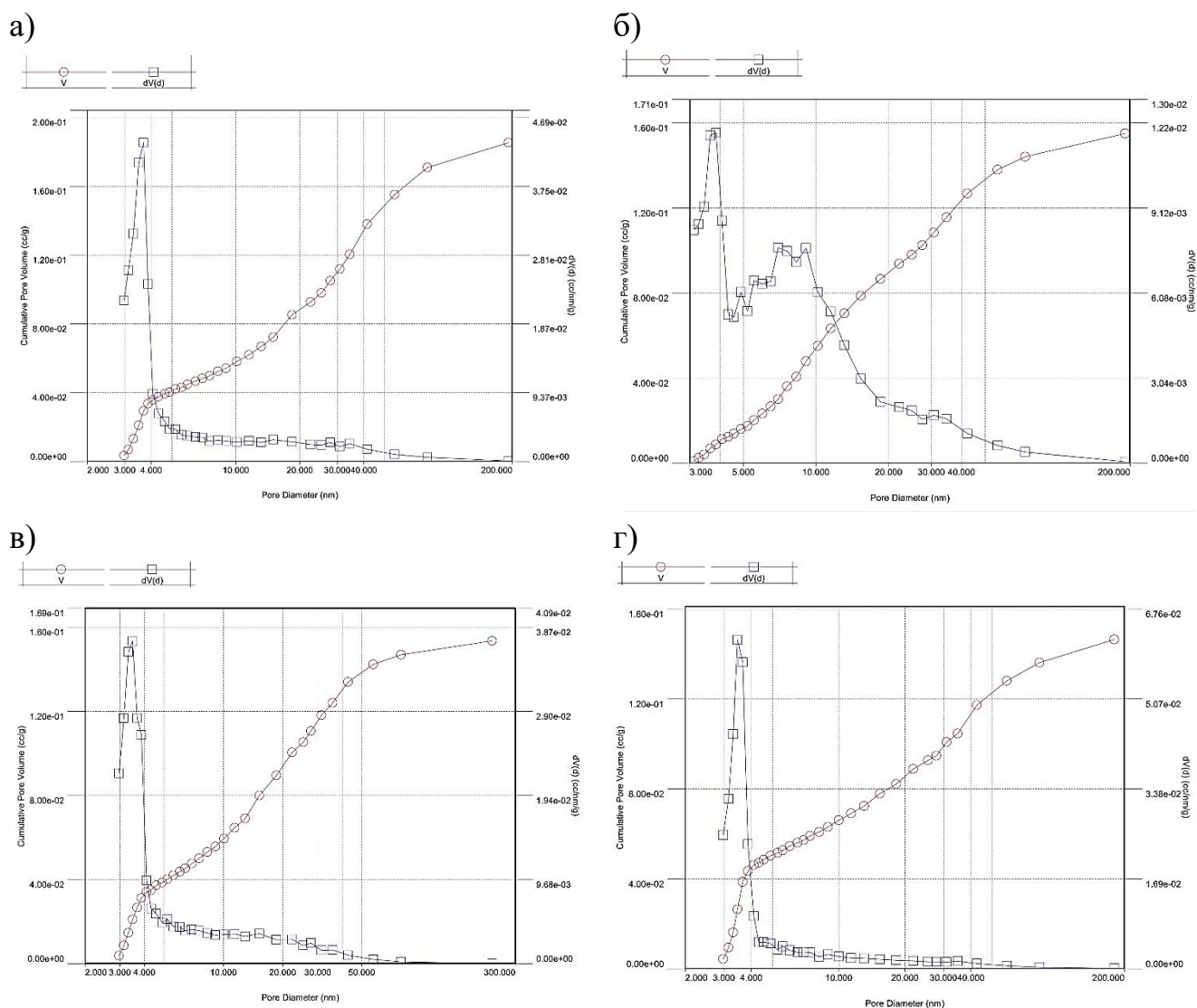


Рисунок 3.10 – Распределение кумулятивного объема пор по методу ВЈН образцов а) Ni/Al (2:1); б) Ni/Al (3:1); в) Ni/Fe (2:1); г) Ni/Fe (3:1)

В порах с диаметром более 100 нм и на внешней поверхности угольной добавки адсорбция асфальтенов протекает с образованием неустойчивых полимолекулярных слоев (рисунок 3.11). В порах от 50 до 100 нм образование полимолекулярных слоев завершается капиллярной конденсацией.

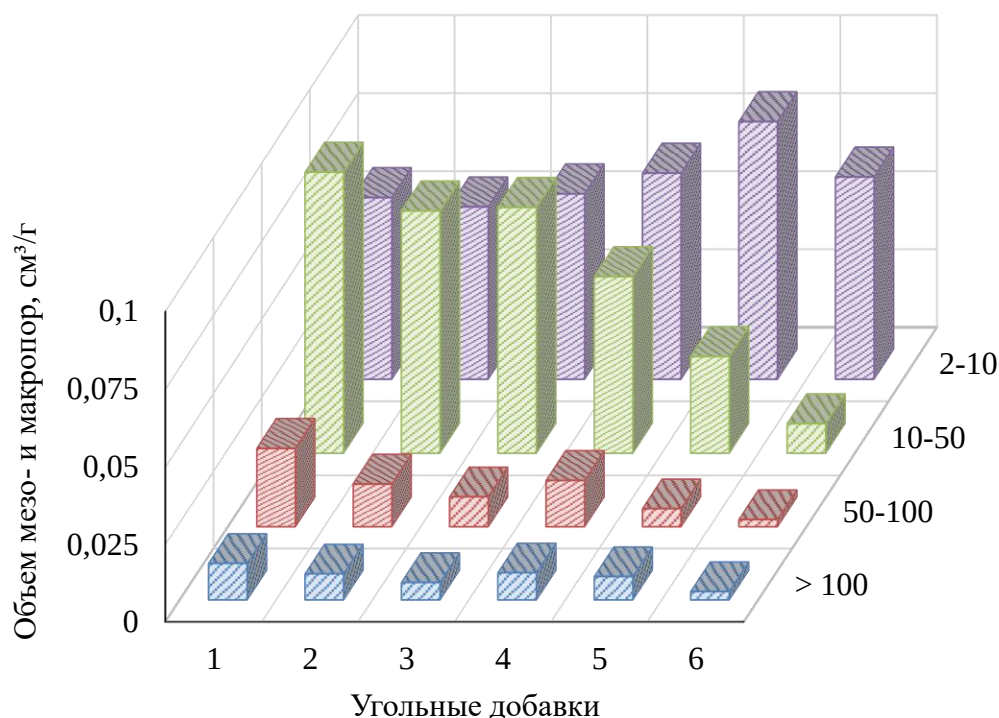
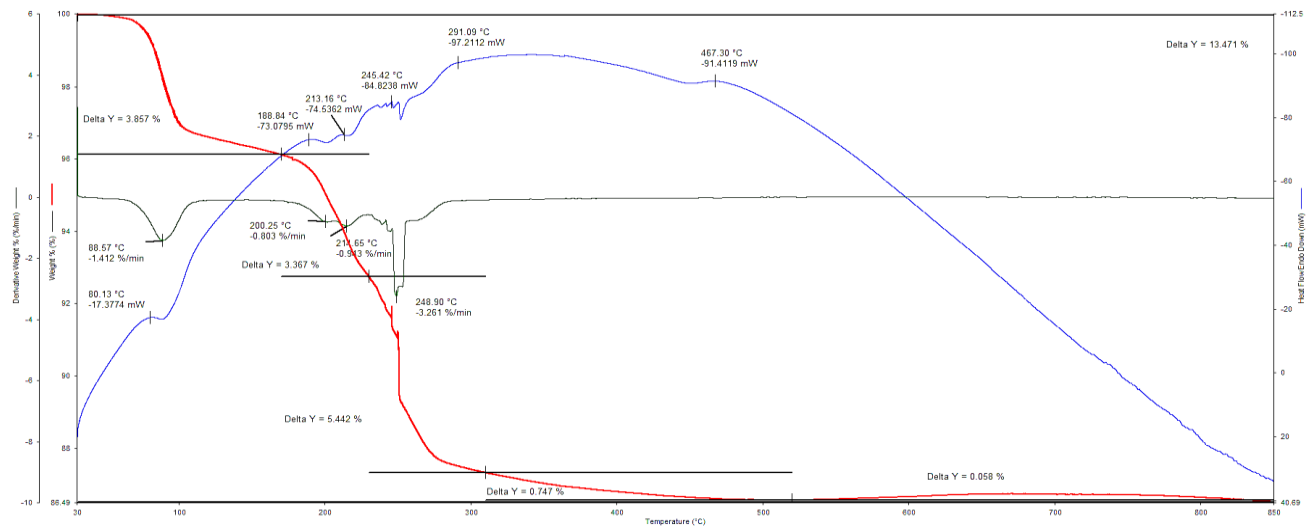


Рисунок 3.11 – Распределение диаметров пор (нм) по объему  $\text{см}^3/\text{г}$

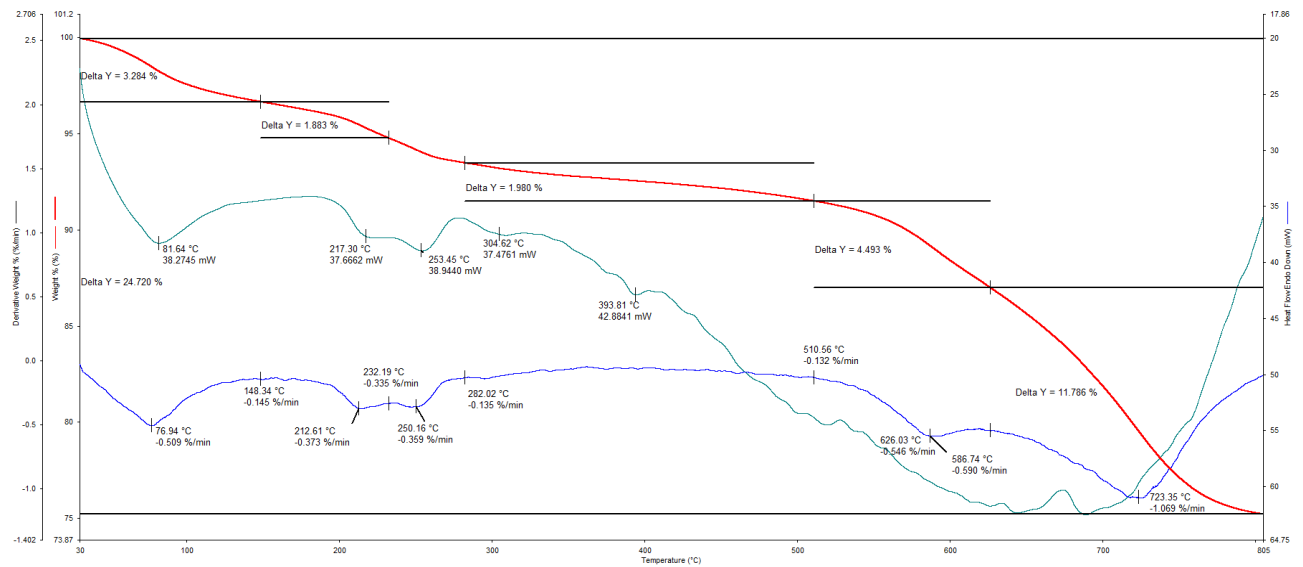
В мезопорах адсорбция протекает во всем объеме без образования полимолекулярных слоев. Для адсорбции асфальтенов в угольных добавках предпочтительны поры с диаметром в диапазоне от 10 до 100 нанометров.

Оценку адсорбционной способности угольных добавок проводили в растворе бензола, содержащего 10 масс.% асфальтенов (таблица 3.7). Активация добавок приводит к увеличению сорбционной емкости по асфальтенам с 70,1 до 154,3 мг/г. Модификация добавок приводит к увеличению их сорбционной емкости для Ni/Al (2:1) до 259,5 мг/г, для Ni/Fe (2:1) – 241,8 мг/г или в 1,5 раза. По данным термогравиметрического анализа, активирование исходной угольной добавки приводит к снижению потери массы при температуре 550 °C с 13,6 до 8,7 масс. % (рисунок 3.12, таблица 3.7).

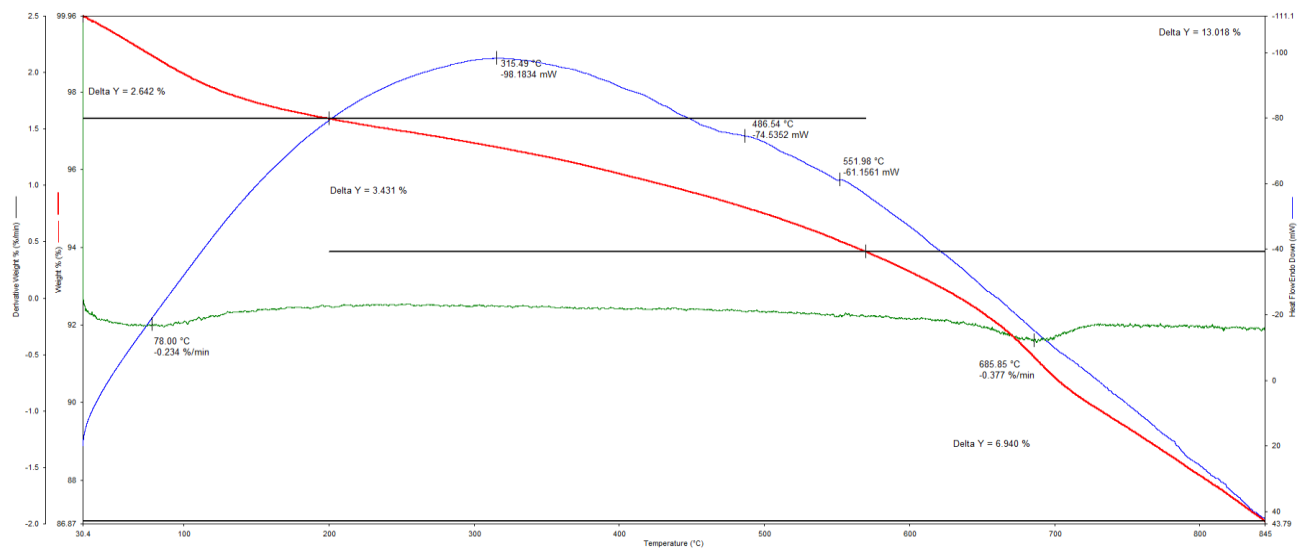
## Исходная угольная добавка



## Активированная угольная добавка



## Модифицированная угольная добавка Ni/Al (2:1)



### Модифицированная угольная добавка Ni/Fe (2:1)

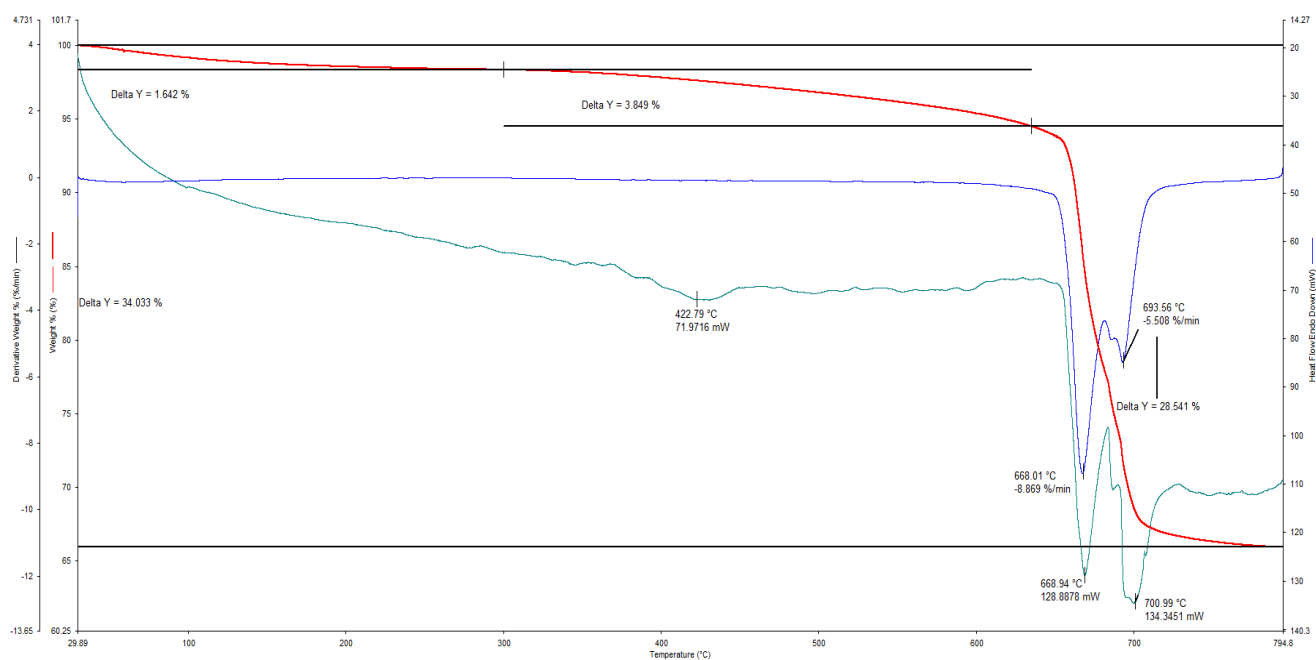


Рисунок 3.12 – Термический анализ угольных добавок

Одной из ключевых проблем, связанных с использованием угольных добавок, является их термическая стабильность, которая определяет способность к дальнейшей регенерации. Анализ термогравиметрических кривых показывает, что разрушение угольной добавки начинается при температуре от 100 до 300 °C. При этом исходная угольная добавка теряет до 12 % своей массы.

Таблица 3.7 – Сорбционная емкость угольных добавок по асфальтенам и потеря массы

| Угольная добавка                 | Угольная добавка |        | Модификация актив. угольной добавки |       |       |       |
|----------------------------------|------------------|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                  | исходный         | актив. | Ni/Al                               |       | Ni/Fe |       |
|                                  |                  |        | 2:1                                 | 3:1   | 2:1   | 3:1   |
| Сорбционная емкость, мг/г        | 70,1             | 154,3  | 259,5                               | 217,4 | 241,8 | 230,7 |
| Потеря массы при 550 °C, масс. % | 13,6             | 8,7    | 5,5                                 | -     | 3,8   | -     |



Аналогичные потери массы для импрегнированных составов угольной добавки начинаются при температуре 600 градусов для никель-алюминиевых составов и 700 °С — для никель-железных составов. Это свидетельствует о высокой термической стабильности этих составов. Таким образом, модификация угля оксидными фазами открывает новые возможности для термической регенерации модифицированной угольной добавки.

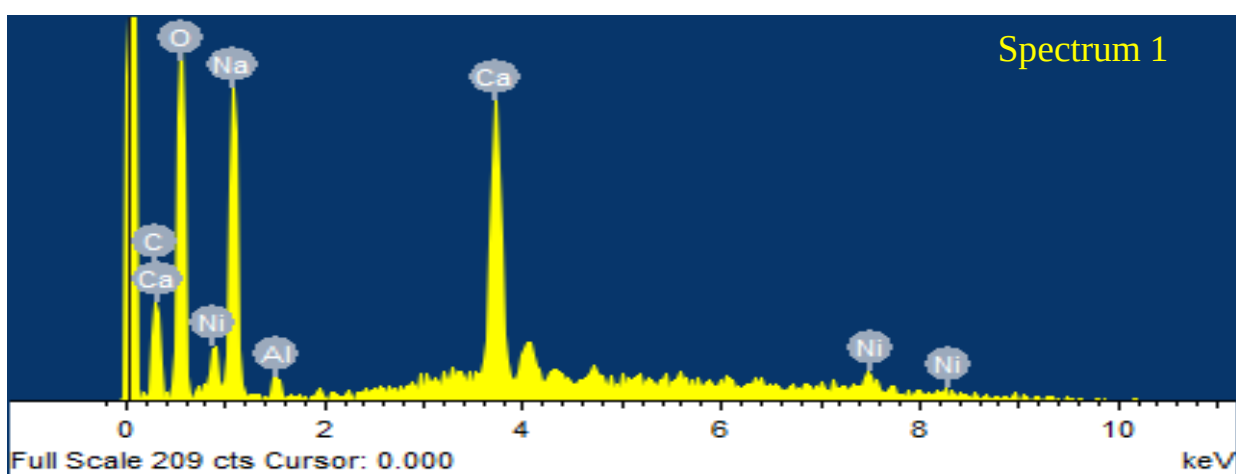
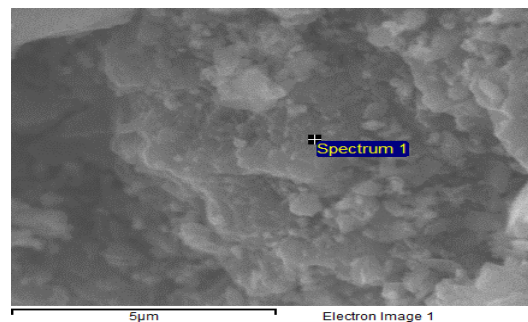
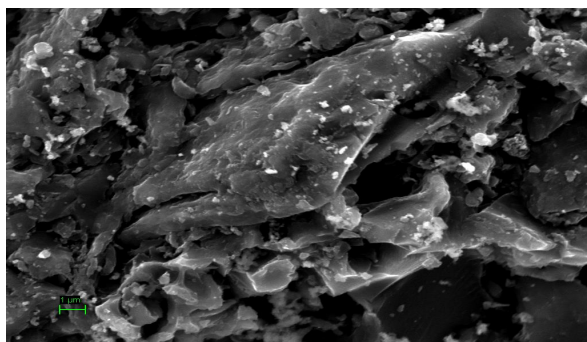
Модификация угольных добавок оксидами Ni/Al и Ni/Fe повышает термостабильность снижая их потери массы при температуре 550 °С до 5,5 и 3,8 масс. %, что позволяет проводить регенерацию при высоких температурах. Активация в паровоздушной среде при температурах до 800 °С с последующей термообработкой при 400 °С и модификацией оксидных фаз Ni/Al и Ni/Fe, являются оптимальными условиями для получения угольных добавок, обладающих развитой пористой структуры с наибольшим объемом пор от 10-100 нм, характеризующиеся повышенной сорбционной емкостью по отношению к асфальтенам.

Оптимальным сочетанием фазового состава оксидов, общей площади поверхности, объема мезо- и макропор с размерами от 10 до 100 нм и выше, а также наибольшей сорбционной емкостью обладают модифицированные угольные добавки Ni/Al (2:1) и Ni/Fe (2:1).

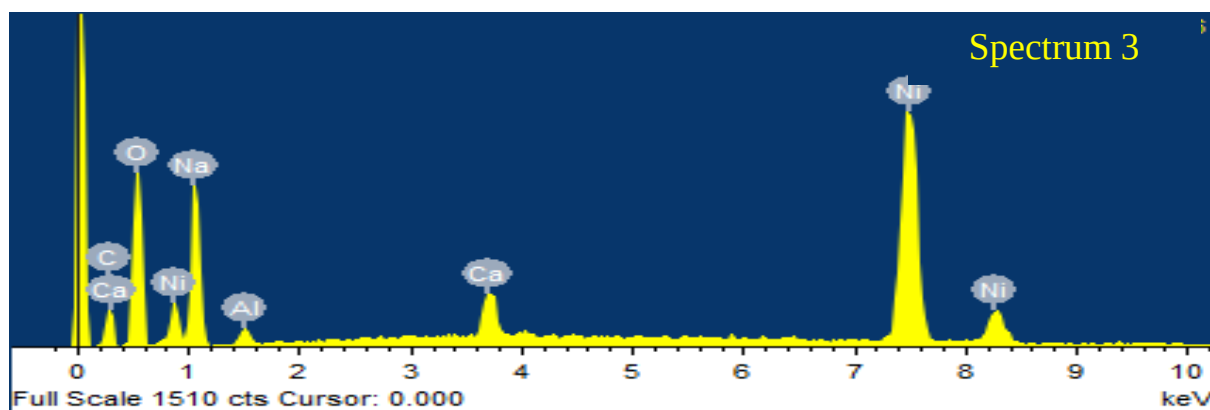
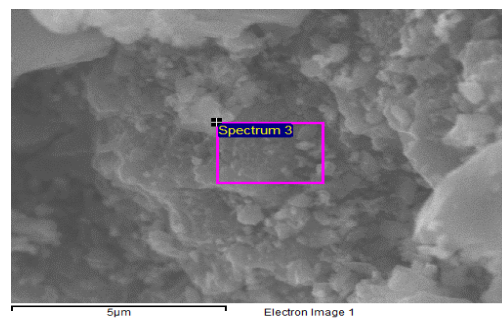
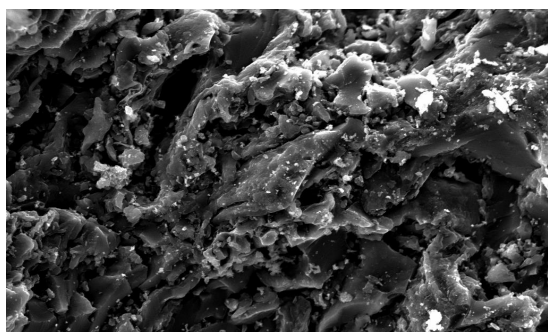
Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что поверхности модифицированных угольных добавок характеризуются сложным рельефом, включающим вкрапления оксидных фаз. Выявлено, что при варьировании соотношения никель-алюминий от 2:1 до 3:1 размеры образующихся кристаллитов увеличиваются в 2,5 раза, что приводит к изменениям в структуре порового пространства мезо- и макропор. Аналогичные результаты были получены при модификации никель-железом, где размеры образующихся кристаллитов различаются почти в 3 раза. Поверхность, модифицированная никель-железом, демонстрирует более разветвленный характер по сравнению с поверхностью никель-алюминия, что может

способствовать более эффективной адсорбции ассоциатов смолисто-асфальтеновых соединений (рисунок 3.13).

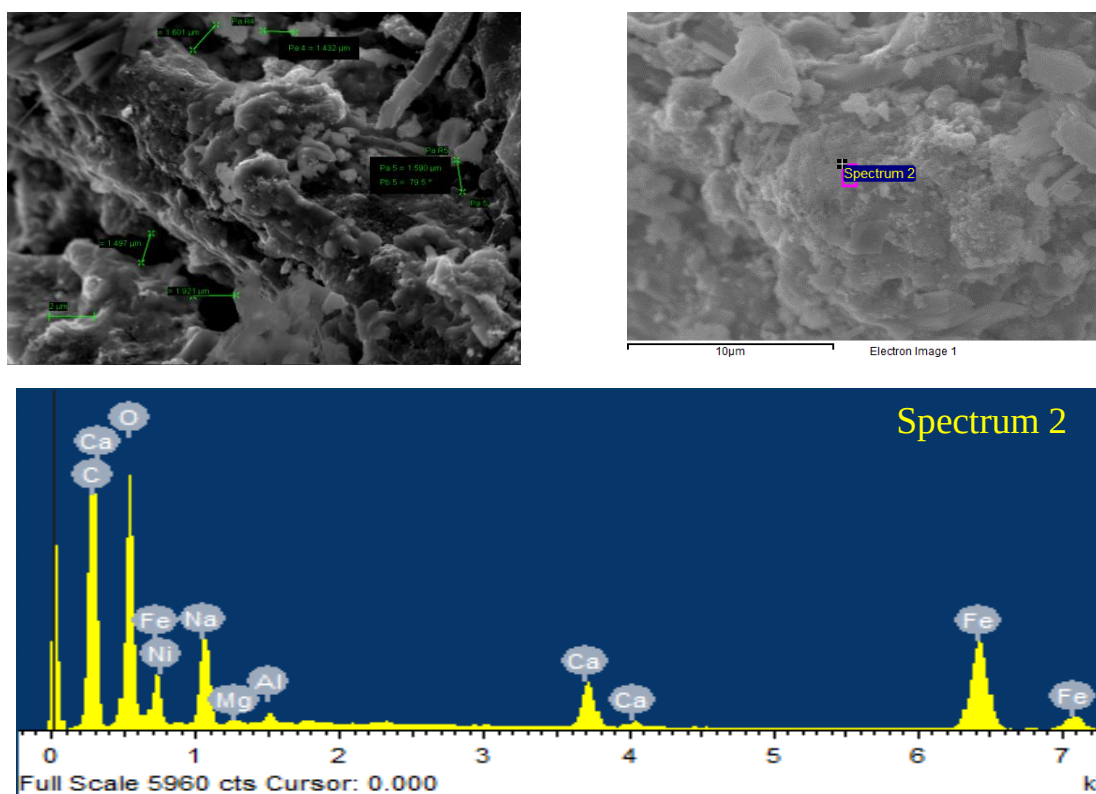
### Модифицированная угольная добавка Ni/Al (2:1)



### Модифицированная угольная добавка Ni/Al (3:1)



### Модифицированная угольная добавка Ni/Fe (2:1)



### Модифицированная угольная добавка Ni/Fe (3:1)

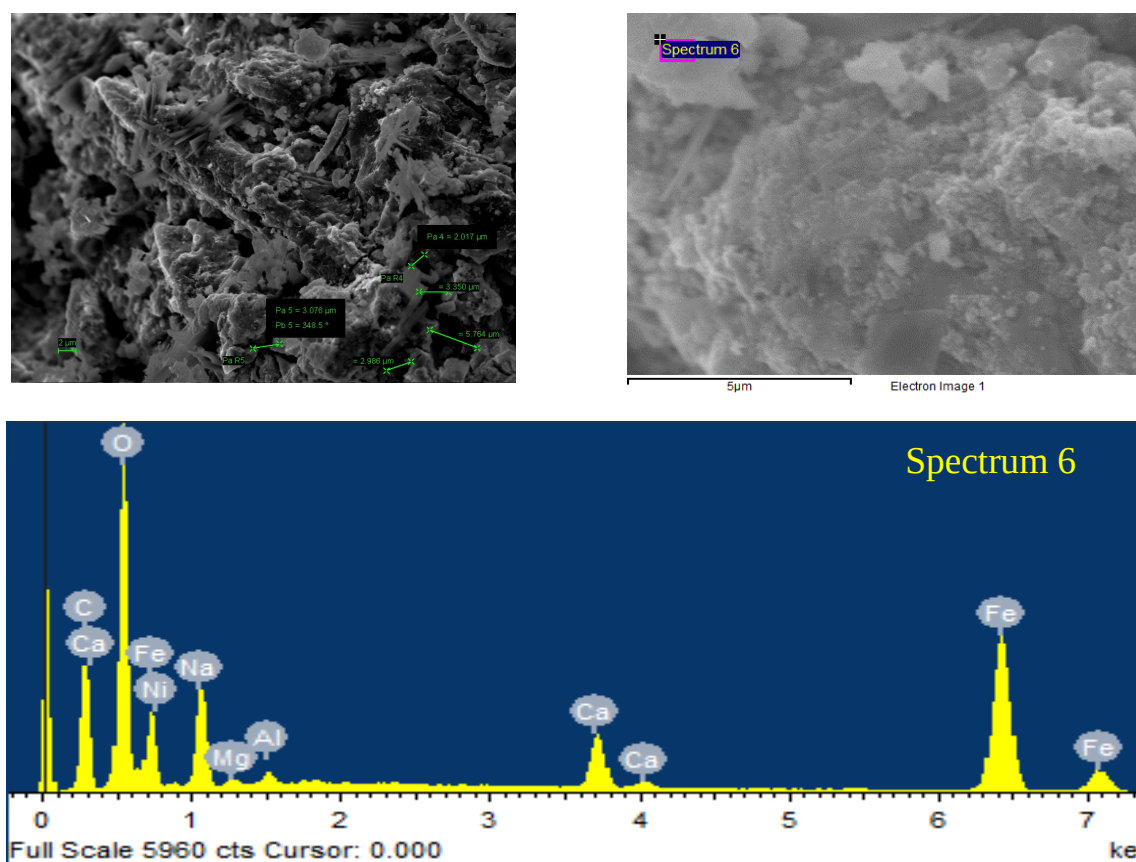


Рисунок 3.13 – Морфология поверхности модифицированных угольных добавок

Модификация угольной добавки приводит к значительному уменьшению ее удельной поверхности, что составляет почти 60 %. Это происходит за счет уменьшения площади микропор, поскольку оксиды преимущественно локализируются в микропористом пространстве. При этом объем мезопор, где происходит адсорбция крупных молекул асфальтенов, остается неизменным. Увеличение соотношения двух- и трехвалентных катионов металлов в пропиточном растворе с 2:1 до 3:1 дополнительно снижает удельную поверхность и уменьшает объемы мезо- и макропор. Это обусловлено изменением структуры образовавшихся оксидных фаз.

#### 4 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КРЕКИНГ

В процессе разработки методов переработки тяжелых нефтей, как правило, исследуются различные термические процессы, которые характеризуются высокой степенью превращения асфальто-смолистых веществ (70 – 80 %). К таким процессам относятся крекинг, висбрекинг, коксование и гидрокрекинг [227]. Обычно высокая конверсия тяжелого углеводородного сырья достигается за счет использования различных добавок, дорогостоящих катализаторов и водорода в процессах переработки. Наиболее рациональными с точки зрения затрат и достигаемых результатов являются технологии первичной переработки тяжелых нефтей, которые заключаются в легком крекинге в среде водяного пара и присутствии различных каталитически активных соединений или минеральных добавок [228, 229]. Эта технология отличается минимальным вредным воздействием на окружающую среду, поскольку вода является наиболее распространенным и экологически чистым веществом. В температурном диапазоне 100–374 °C и давлении до 22,1 МПа вода находится в субкритическом состоянии. Выше указанных термобарических параметров вода существует в форме сверхкритического флюида [230]. С повышением температуры возрастает способность воды растворять компоненты, входящие в состав тяжелых нефтей. Это обусловлено снижением диэлектрической постоянной воды и увеличением ее ионного произведения. В качестве каталитически активных центров в субкритическом водном флюиде могут выступать ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  представляют собой протонизированные молекулы воды ионом водорода. Количество  $\text{H}_3\text{O}^+$  находят, используя равенство ионного произведения воды константе ее диссоциации. Таким образом, в объеме водного флюида с помощью водородных связей из молекул воды создаются протонизированные кластеры, которые участвуют в катализе. Вода, находящаяся в субкритическом флюиде, является оптимальной средой для протекания различных химических реакций. Она выполняет функции растворителя, реагента и катализатора, а также регулирует кислотно-щелочной баланс. Однако при приближении к критической

точке вода перестает проявлять кислотно-основные функции. Малая полярность сверхкритического водного флюида и низкая вязкость обуславливают его высокую диффузию и хорошую растворяющую способность относительно неполярных углеводородных соединений. Поэтому существенные превращения углеводородов в сверхкритических водных флюидах достигаются только при участии различных каталитически активных соединений.

Крекинг тяжелых нефтей в гидротермальных флюидах обычно приводит к снижению количества коксообразных продуктов и увеличению выхода дистиллятных фракций. Для субкритического водного флюида характерно увеличение температуры, что приводит к реакциям, протекающим через образование свободных радикалов. В результате происходит превращение асфальто-смолистых компонентов с увеличением содержания насыщенных углеводородов в конечных продуктах. По разным оценкам, деструкция асфальтенов в тяжелых нефтях начинается при температурах 180 – 250 °С. Происходит отрыв алкильных заместителей, а также связей углерод-гетероатом C-S и C-O в сульфидных и эфирных «мостиковых» структурах. В газообразных продуктах образуются сероводород и оксиды углерода. Исследователи установили, что водяной пар при крекинге тяжелой нефти способен катализировать не только реакции разложения и гидролиза гетероатомных соединений, но и реакции дегидрирования/гидрирования с перераспределением водорода между углеводородными соединениями, а также реакции конденсации ароматических структур.

В работах [231, 232] авторами продемонстрирована возможность каталитического крекинга тяжелого углеводородного сырья с высокой степенью конверсии в светлые дистиллятные фракции с использованием каталитических систем на основе природных алюмосиликатов, цеолитов, глин и переходных металлов. Каталитические процессы в гетерогенных системах во многом определяются площадью межфазной поверхности, составом и структурой системы. Основным недостатком используемых минеральных соединений является их низкая удельная поверхность, что ограничивает их способность

взаимодействовать с крупными молекулами асфальто-смолистых компонентов тяжелых нефтей. Высокая конверсия достигается за счет высокой концентрации минеральных добавок в реакционной среде или увеличения их дисперсности, что способствует увеличению площади внешней поверхности. Решению этой проблемы были посвящены многочисленные экспериментальные исследования, направленные на синтез и изучение каталитической активности в процессах крекинга тяжелых нефтей различных наноразмерных частиц [233, 234]. В различных вариантах переработки тяжелых углеводородных ресурсов проблема извлечения и повторного использования отработанных катализаторов из конечных продуктов обычно решается путем применения доступных и дешевых каталитически активных соединений, регенерация которых нецелесообразна. Такими характеристиками обладают угольные добавки. Крекинг тяжелых нефтяных остатков в присутствии угольных добавок представляет собой экологически чистую и безотходную технологию переработки нетрадиционных тяжелых углеводородных ресурсов в востребованное сырье для предприятий топливно-энергетического комплекса.

В условиях возрастающего объема тяжелых нефтей в общем балансе нефтепереработки становится актуальной разработка методов их предварительной обработки (рисунок 4.1, 4.2).

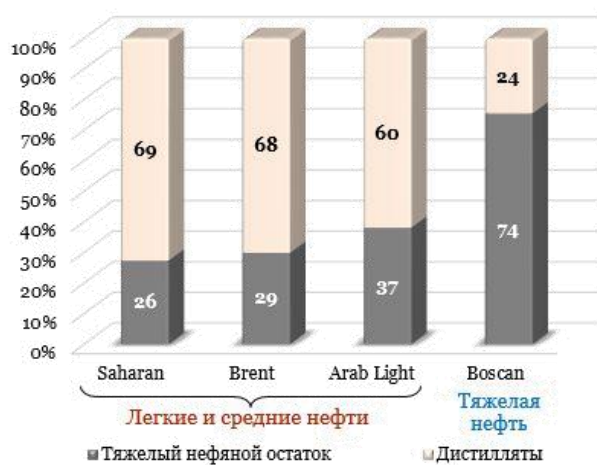


Рисунок 4.1 – Состав нефтей различных марок

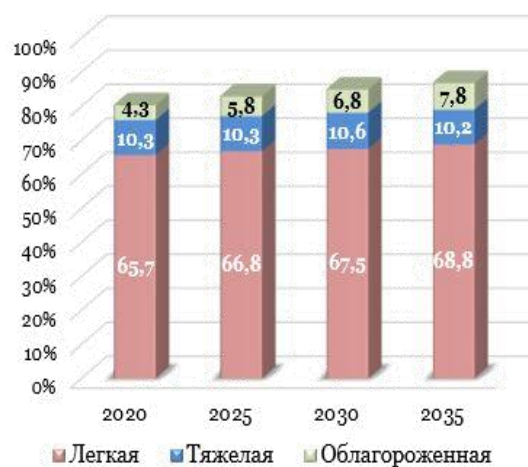


Рисунок 4.2 – Общий рынок нефтей в мире

Одним из таких методов может выступать низкотемпературный крекинг. На следующем этапе исследования было изучено влияние угольной добавки на процесс низкотемпературного крекинга тяжелой Ашальчинской нефти. Крекинг проводился при температуре 356 °С и давлении 17 МПа в атмосфере азота, в субкритическом водном флюиде в присутствии активированных и модифицированных угольных добавок Ni/Al и Ni/Fe были исследованы. В субкритическом состоянии молекулы воды являются источником ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , что способствует протеканию реакций гидролиза смолисто-асфальтеновых веществ. После процесса крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде, конверсия составляет всего лишь 59 %. Добавление угольной добавки в реакционную среду крекинга приводит к увеличению конверсии до 86 %, однако при этом происходит снижение выхода жидких углеводородов из-за образования большого количества газов (таблица 4.1). В ходе экспериментов с использованием модифицированных угольных добавок в субкритическом водном флюиде было обнаружено, что при увеличении степени конверсии до 96 % для никель-алюминиевых систем и до 98 % для никель-железных систем, выход жидких углеводородов увеличивается до 90 % и 92 % соответственно.

Таблица 4.1 – Результаты эксперимента низкотемпературного крекинга

| Эксперимент | Среда          | Добавка                      | Жидкие углеводороды, % | Газ, % | Конверсия, % |
|-------------|----------------|------------------------------|------------------------|--------|--------------|
| 0           | СВФ            | -                            | 90,97                  | 3,6    | 59,2         |
| 1           | N <sub>2</sub> | Угольная добавка 3           | 81,39                  | 15,67  | 87,8         |
| 2           | СВФ            | Угольная добавка 3           | 85,77                  | 11,35  | 86,7         |
| 3           | СВФ            | Модифицированная Ni/Al (2:1) | 90,7                   | 5,4    | 96,3         |
| 4           | СВФ            | Модифицированная Ni/Fe (2:1) | 92,1                   | 4,4    | 98,5         |



В ходе первого эксперимента, проведенного в атмосфере азота, а также в эксперименте с использованием модифицированной угольной добавки никель-алюминия, было зафиксировано образование углеводородных газов. Это свидетельствует об активном протекании процессов крекинга на развитой удельной поверхности угольной добавки. Увеличение содержания низших алканов в газах указывает на интенсивное протекание реакций деструкции связей углерод-углерод в алифатических фрагментах. Что подтверждает активное протекание процессов крекинга на поверхности угольной добавки.

В результате процесса крекинга тяжелой нефти в атмосфере азота выход жидких углеводородов (УВС) снижается до 81,4 масс.%. Это указывает на то, что происходят интенсивные реакции деструкции высокомолекулярных углеводородов, сопровождающиеся образованием газообразных соединений в количестве 15,7 масс. % (рисунок 4.3).

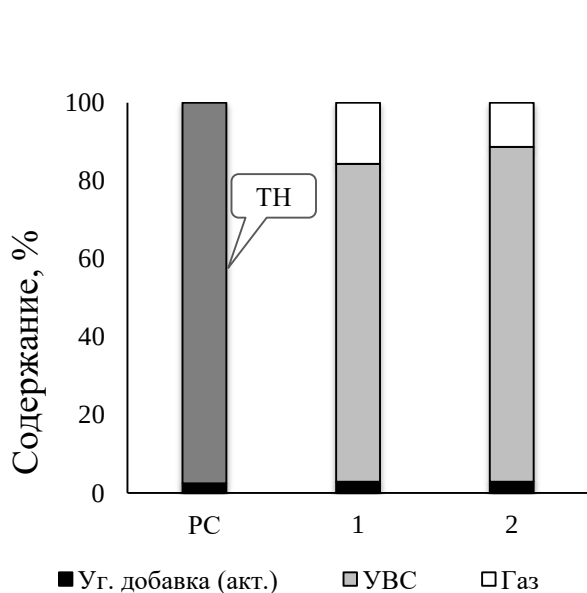


Рисунок 4.3 – Состав исходной смеси и выход продуктов крекинга ТН с актив. угольной добавкой

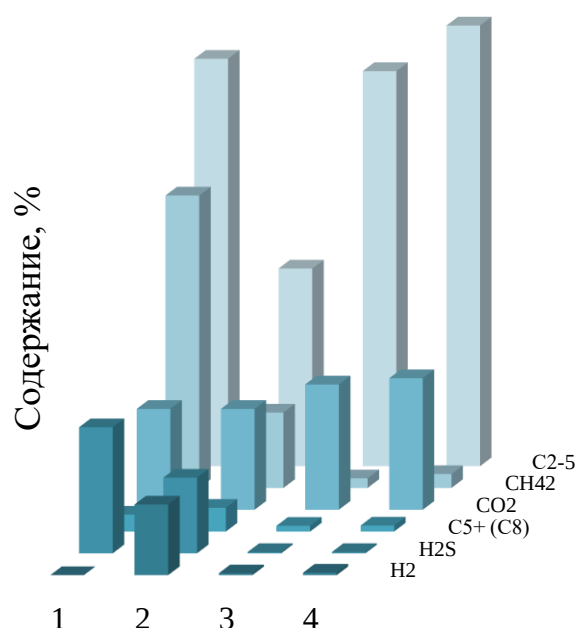


Рисунок 4.4 – Состав газообразных продуктов крекинга ТН с актив. угольной добавкой

Образование относительно большого количества  $H_2$ , указывает на протекающие реакции дегидрирования (рисунок 4.4). Донором водорода являются нафтенотенные полициклические и нафтенотенноароматические соединения участвующие

в реакциях дегидрирования, а также ароматические структуры участвующие в реакциях поликонденсации. В субкритическом водном флюиде происходит интенсивное образование водорода, что свидетельствует о протекании реакций дегидрирования. В процессе крекинга тяжелой нефти в атмосфере азота наблюдается практически практическое отсутствие водорода в составе газов, в то время как содержание сероводорода значительно увеличивается. Это указывает на протекание реакций десульфирования сернистых соединений с участием водорода. При крекинге в субкритическом водном флюиде с добавлением модифицированных угольных добавок происходит процесс гидрирования, в результате которого образуются насыщенные углеводороды. Кроме того, снижается содержание сероводорода.

Содержание смол в продуктах крекинга тяжелой нефти в среде  $N_2$  и СВФ схоже и составляет 26,4 и 26,8 масс. % в то время количество асфальтенов снижается с 4,1 до 3,4 масс. %, а ароматических углеводородов увеличивается с 41,7 до 48,0 % (рисунок 4.5). Таким образом, для проведения процесса крекинга тяжелой нефти с угольной добавкой наиболее подходящей средой является СВФ.

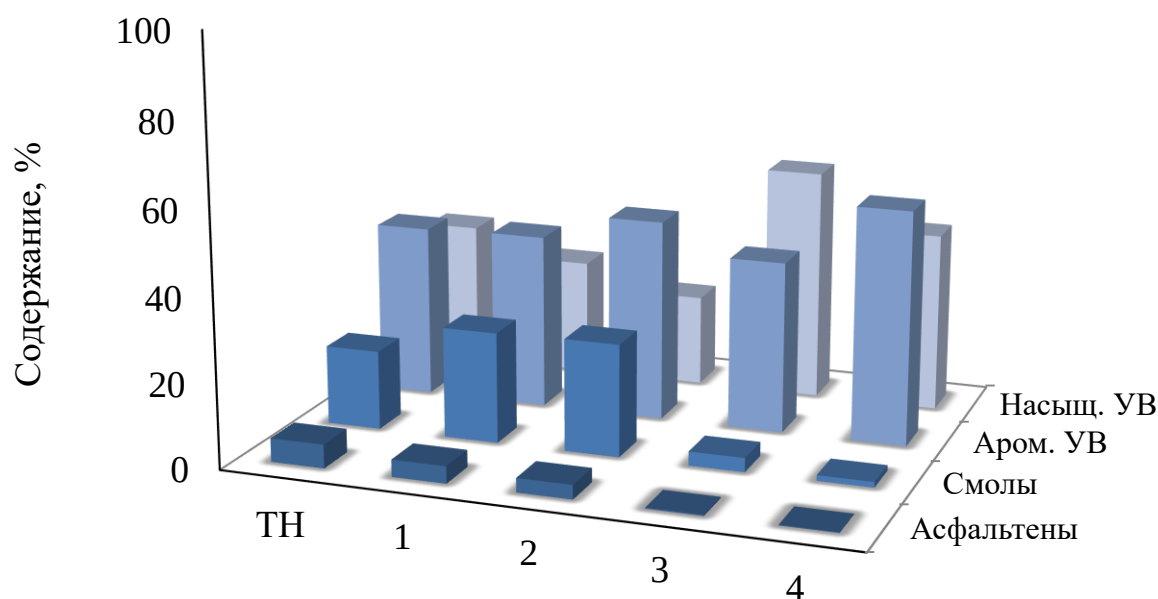


Рисунок 4.5 – SARA - анализ полученных нефтепродуктов

Модификация угольной добавки Ni/Al и Ni/Fe приводит к увеличению степени превращения асфальтенов, их количество в продуктах крекинга тяжелой нефти в СВФ снижается до 0,27 и 0,17 масс. %, соответственно. При модификации добавки оксидами Ni/Al в составе жидкого продукта происходит снижение ароматических соединений до 49 масс. % и увеличение количества насыщенных углеводородов с 21,8 до 55,4 масс. %, а при модификации Ni/Fe увеличивается количество ароматических углеводородов до 55,8 масс. % и наибольшего снижения содержания смол до 1,34 масс. Наибольшей степенью превращения смол (92 %) и асфальтенов (97 %) в процессе крекинга отличается угольная добавка, модифицированная Ni/Fe (2:1), что связано с тем, что добавка сорбирует смолисто-асфальтеновые вещества, а металлы Ni/Fe интенсифицируют реакции крекинга и гидрирования.

Результаты проведенного анализа позволяют сделать вывод о том, что модификация углеродной добавки с использованием Ni/Al и Ni/Fe приводит к увеличению степени трансформации асфальтенов. В продуктах крекинга тяжелой нефти, осуществляемого в субкритическом водном флюиде, наблюдается снижение количества асфальтенов, при этом увеличивается доля насыщенных углеводородов — с 21 масс. % до 55 масс. % — и уменьшается содержание смол. Наибольшей степенью превращения смолисто-асфальтеновых веществ в процессе крекинга отличается угольная добавка, модифицированная Ni/Fe в соотношении 2:1.

Дегидрирование нафтеновых соединений, а также гидрирование ароматических структур с последующим раскрытием цикла и элиминированием алкильных заместителей приводит к снижению концентрации алкилмоноароматических соединений и к увеличению содержания фенантронов, что подтверждается результатами хроматографического анализа (рисунок 4.6). Таким образом, в присутствии модифицированных угольных добавок наблюдается увеличение содержания алканов линейного строения в составе дизельной фракции.

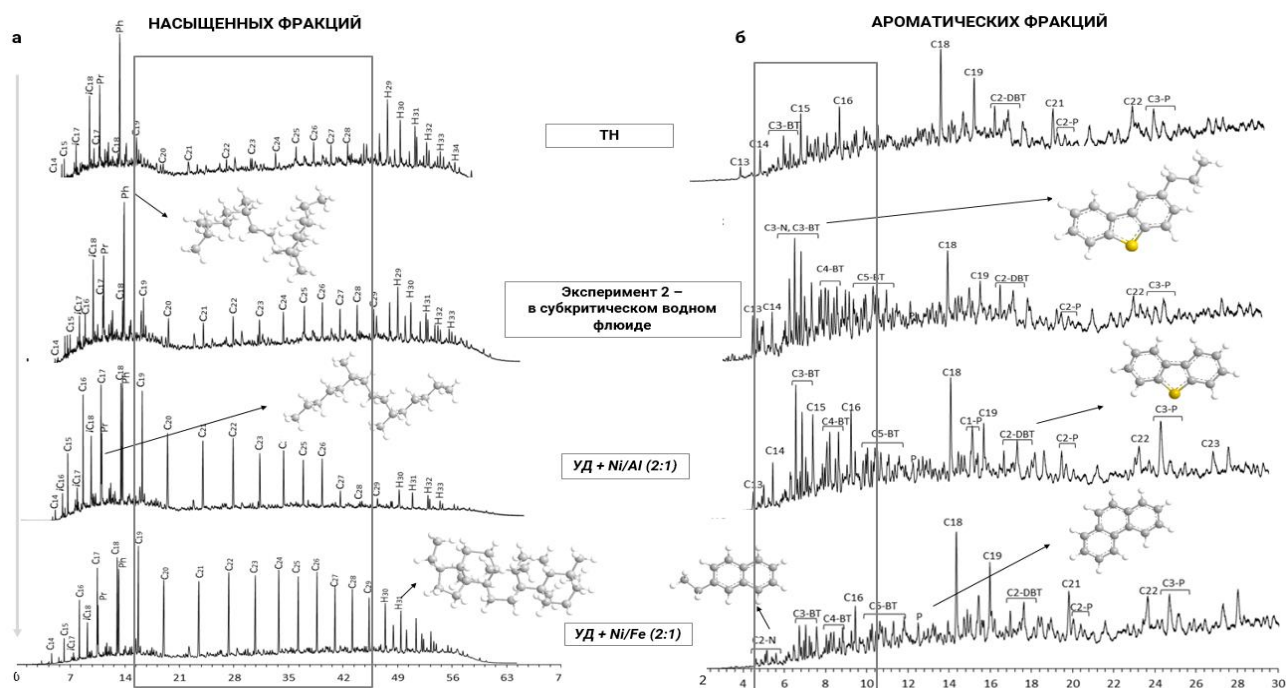


Рисунок 4.6 – Хроматограммы: а) насыщенная, б) ароматическая

Наибольший совокупный эффект, способствующий повышению общей глубины переработки и обеспечивающий максимальный выход светлых нефтепродуктов, достигается при использовании импрегнированной добавки, включающей никель и железо.

Для оценки возможности повторного использования в процессах крекинга отработанных угольных добавок проводили их регенерацию: экстракцией горячими растворителями (смесь бензола, хлороформа и изопропилового спирта в соотношении (1:1:1), и в среде СВФ при температуре 400 °С с последующей термообработкой при 550 °С в токе азота. Степень регенерации оценивали по восстановлению общей площади поверхности (ВЕТ) и объема мезо-и макропор (таблица 4.2).

В процессе классической регенерации отработанной угольной добавки с использованием экстракции растворителями происходит незначительное изменение общей площади поверхности, при этом не наблюдается восстановление мезопористой структуры. Однако при регенерации с применением водяного пара в субкритических условиях с последующей обработкой в токе азота происходит

восстановление общей площади поверхности, а объем мезо- и макропор восстанавливается на 73 %. Таким образом, применение субкритических условий в присутствии водяного пара не только позволяет эффективно проводить процесс крекинга тяжелой нефти, но и провести регенерацию угольной добавки.

Таблица 4.2 – Угольная добавка до и после процессов регенерации

| Показатели                                         | Актив.<br>угольная<br>добавка | Отраб.<br>угольная<br>добавка | Регенерация                      |                                           |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|
|                                                    |                               |                               | Экстракция<br>растворител<br>ями | В среде СВФ<br>с термооб. в<br>токе $N_2$ |
| Площадь поверхности<br>по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г   | 807,5                         | 285,41                        | 295,38                           | 918,82                                    |
| Объем мезо- и<br>макропор (ВН), см <sup>3</sup> /г | 0,17                          | 0,065                         | 0,074                            | 0,124                                     |

С учетом полученных экспериментальных данных предложена блок-схема крекинга тяжелого нефтяного сырья на основе процесса низкотемпературного крекинга в субкритическом водном флюиде, отличающаяся наличием блоков активации и модификации угольной добавки, а также блок регенерации отработанной добавки (рисунок 4.7). Поступая на установку, тяжелое нефтяное сырье смешивается с модифицированной угольной добавкой в количестве 2,5 масс. %. Далее после смешения с водяным паром в соотношении 2:1 сырьевой поток подогревается в печи до температуры 356 °С и поступает в реакторный блок, в котором за счет высокого давления 17 МПа пар переходит в субкритическое состояние. Таким образом в реакторе интенсифицируются реакции крекинга ТН с образованием УВС с низким количеством смолисто-асфальтеновых веществ и высоким содержанием насыщенных углеводородов. В сепараторах происходит разделение продуктов реакции, откуда газовая фаза направляется на газофазные реактора, вода поступает на блок очистки. Твердый остаток после горячего сепаратора представляет собой суспензию отработанной добавки в высококипящих углеводородах. В вакуумном блоке происходит

отделение от отработанной угольной добавки высококипящих углеводородов, которая направляется в газофазные реактора. В существующих схемах предполагается несколько вариантов реализации отработанной добавки: как сырья для получения нефтяного пека, битумных гидроизоляционных материалов, буровых растворов.

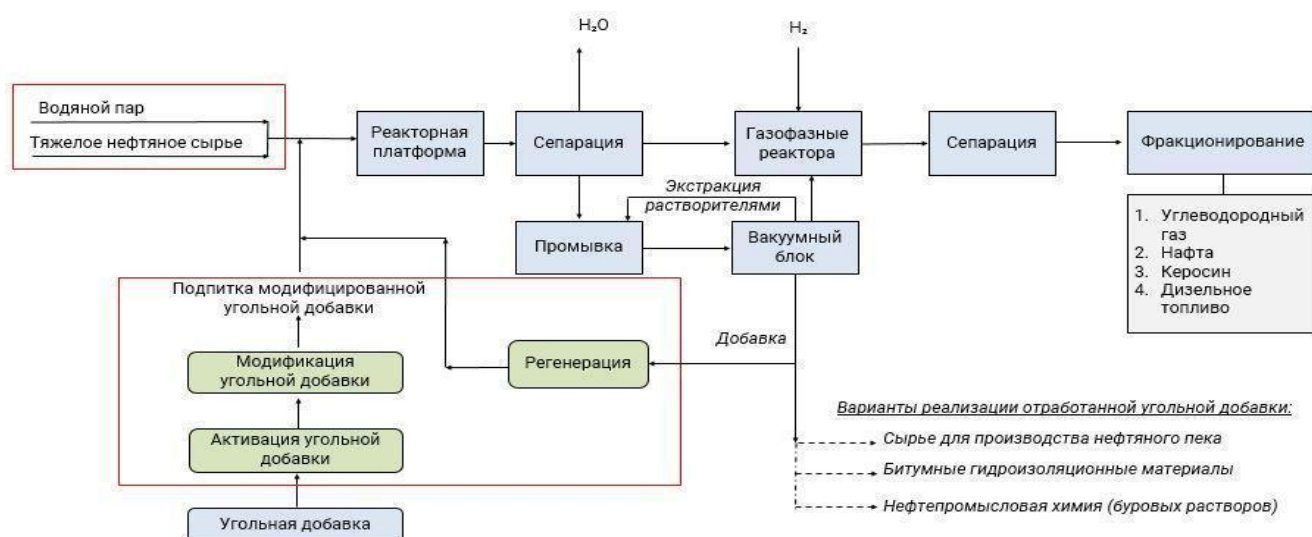


Рисунок 4.7 – Блок-схема установки крекинга тяжелой нефти

Отличительной особенностью предлагаемой схемы является блок регенерации отработанной угольной добавки, позволяющий осуществлять рецикл. В результате реализации блок-схемы конечными продуктами являются углеводородный газ, нефть, керосин и дизельное топливо.

Таким образом в ходе исследования было обнаружено, что процесс низкотемпературного крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде с использованием угольной добавки, модифицированной Ni/Al (2:1), приводит к высокой степени превращения асфальтенов (97 %) и смол (92 %). При этом происходит снижение образования газов и коксообразных веществ, а также увеличение выхода жидких продуктов, содержащих большое количество ароматических углеводородов (55,8 масс. %). Модификация угольной добавки Ni/Al (2:1) позволяет достичь наибольшего выхода насыщенных углеводородов. При этом содержание ароматических углеводородов в жидкой фазе составляет 40,9 %.

## **5 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА, ОРИЕНТИРОВАННЫХ НА ВЫСОКУЮ СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ**

В процессе переработки тяжелых нефтяных фракций образуются сложные соединения, содержащие значительное количество смолисто-асфальтеновых веществ, сернистых соединений и металлов. Традиционные методы переработки на нефтеперерабатывающих предприятиях не способны эффективно перерабатывать тяжелое трудноизвлекаемое углеводородное сырье. В настоящее время наиболее перспективными с точки зрения эксплуатационных затрат и качества получаемых продуктов являются технологии, основанные на процессе гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья. В мировой практике для глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков наиболее часто применяются следующие методы: коксование, деасфальтизация, каталитический крекинг и разнообразные модификации гидрокрекинга. Использование технологии коксования для глубокой переработки нефтяных остатков, содержащих значительное количество металлов и серы в форме тиафена и его производных, может привести к получению некачественного товарного кокса [235, 236]. Использование сольвентных технологий не позволяет разрешить ключевые проблемы, связанные с углублением переработки путем синтеза новых углеводородов из нежелательных компонентов. В результате образуются асфальто-смолистые концентраты, требующие дополнительной обработки. В настоящее время активно разрабатываются и совершенствуются технологии, основанные на процессе гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков. Этот процесс характеризуется высокой степенью превращения смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений, а также значительным выходом светлых фракций углеводородов. Гидрокрекинг осуществляется в среде водорода при давлениях 10 - 27 МПа и температурах 435 - 465 °С [237, 238]. В связи с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и

высокомолекулярных полиароматических гетероатомных соединений в исходном нефтяном сырье, процесс гидрокрекинга осуществляется в суспензионных реакторах (сларри-реакторах), где реакционная смесь находится в газожидкостном состоянии.

Гидрокрекинг тяжелого остаточного нефтяного сырья без использования катализаторов неизменно приводит к значительному коксообразованию. Однако добавление 5 % частиц оксида никеля практически полностью предотвращает образование продуктов поликонденсации [239, 240]. В середине прошлого столетия широкое распространение получили оксиды  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и другие, а также устойчивые к воздействию серы катализаторы, такие как  $\text{MoS}_2$ . В настоящее время осуществляется опытно-промышленное внедрение технологии гидрокрекинга тяжелого остаточного нефтяного сырья, в которой используются наноразмерные каталитически активные частицы. Процесс гидрокрекинга происходит в сларри-реакторах, где наноразмерные частицы катализатора находятся во взвешенном состоянии в реакционной смеси. Каталитические частицы, сульфиды и оксиды молибдена, кобальта, никеля и алюминия образуются непосредственно в реакционной зоне из прекурсоров, содержащихся в сырье в количествах от 0,001 до 0,05 процента. В качестве прекурсоров использовались аммониевые и азотистые соли металлов.

Уникальность наноразмерных каталитических частиц состоит в их исключительной активности и способности к взаимодействию с высокомолекулярными составляющими тяжелого остаточного углеводородного сырья. В результате процесса гидрокрекинга, конечные продукты обычно включают до 85 % дистиллятных фракций, которые испаряются при температуре до 550 °С. В процессе десульфуризации степень очистки превышает 70 %. Каталитически активные частицы, задействованные в этом процессе, обладают способностью адсорбировать карбены, карбоиды, а также такие металлы, как ванадий и никель. Кроме того, они поглощают коксообразные вещества. Эти частицы концентрируются в остаточных фракциях конечных продуктов, которые



испаряются при температуре выше 550 °С. Высокая эффективность каталитически активных наночастиц создает проблему их отделения и регенерации из конечных продуктов процесса. Одним из аспектов, препятствующих широкому внедрению процесса гидрокрекинга для переработки гудрона, является использование дорогостоящих катализаторов, таких как синтетические цеолиты, содержащие благородные металлы. Кроме того, значительным фактором, снижающим экономическую эффективность и рентабельность данной технологии, является высокий расход водорода.

Одним из возможных путей решения проблемы может стать использование недорогих и широкодоступных дисперсных частиц угольных добавок в качестве носителей каталитически активных центров. Эти частицы отличаются большой удельной поверхностью, высокой инертностью и термостабильностью. Для эффективного использования угольных добавок в качестве носителя катализатора необходимо, чтобы их пористая структура включала развитую систему мезо- и макропор, которая обеспечивает высокую скорость процессов адсорбции и десорбции высокомолекулярных соединений. Часто в роли угольных добавок выступают угли, состоящие на 84 – 98 % из аморфного углерода и имеющие высокоразвитую удельную поверхность, варьирующуюся от 400 до 1000 м<sup>2</sup>/г. В процессах суспензионного гидрокрекинга добавки применяются однократно, поскольку они подвергаются дезактивации, что свидетельствует о необходимости их невысокой стоимости. При выборе угольных добавок для процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков основным критерием является наличие значительного количества мезо- и макропор размером от ~10 до 200 нм и более. Необходимость в большом объеме крупных пор в угольных добавках обусловлена большим количеством молекул смол и асфальтенов в остаточных нефтяных фракциях. Размер молекул асфальтенов в тяжелом углеводородном сырье варьируется от 1,5 до 2,5 нм, а их агрегатов — от 23 до 100 нм. Природные углеродистые соединения, как правило, не обладают значительными объемами крупных пор, поэтому они подвергаются различным процессам активации.

В ходе гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков происходит трансформация смолисто-асфальтеновых составляющих в легкие дистиллятные фракции. Этот процесс осуществляется посредством реакций гидрирования, в которых задействован молекулярный водород [241, 242]. Однако молекулярный водород, будучи малоактивным веществом, вступает в реакции гидрирования лишь при наличии катализаторов. Основным недостатком угольных добавок, применяемых в технологиях гидрокрекинга, является отсутствие каталитически активных центров, способных инициировать реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелого сырья, а также реакции гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Отсутствие каталитически активных центров в составе угольных добавок приводит к преобладанию реакций термического крекинга, в результате чего образуется большое количество газов, олефинов, соединений типа карбено-карбоидов и коксообразных веществ. Это, в свою очередь, приводит к получению нестабильных продуктов. Для достижения высокой конверсии необходимо варьировать термодинамическими параметрами процесса, такими как высокие температуры и давления, а также количество и дисперсность угольных добавок. Наличие каталитически активных соединений в реакционной смеси позволяет инициировать реакции каталитического крекинга и гидрокрекинга, что снижает температуру процесса, увеличивает выход и улучшает состав образованных дистиллятных фракций.

Для повышения глубины переработки нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях необходимо перерабатывать тяжелые нефтяные остатки, такие как гудроны. В настоящее время в производственные процессы внедряется перспективный метод VCC, который предполагает проведение высокотемпературного крекинга в водородной среде. Однако реализация данного метода сопряжена с определенными трудностями, связанными с увеличением степени конверсии гудрона.

Проведены исследования, направленные на изучение воздействия модифицированной угольной добавки, содержащей оксиды Ni/Fe в пропорции 2:1, на состав продуктов крекинга гудрона в атмосфере водорода. В отличие от

низкотемпературного крекинга, описанного в главе 4, процесс вели в интервале температуре 435 – 460 °С и давлении 17 МПа сопоставимых с параметрами промышленных процессов гидрокрекинга. Водород ускоряет гидрирование и гидрогенолиз, увеличивая выход углеводородов и влияя на температуру и состав продуктов (рисунок 5.1 и 5.2).

С повышением температуры крекинга выход УВС снижается с 90,5 до 82,4 масс. %, а выход газа и кокса увеличивается. Модификация угольной добавки приводит к снижению количества кокса с 13,6 до 7,6 % и увеличению конверсии до 91 % и выхода УВС до 87 %. В составе жидких продуктов в присутствии угольной добавки доминируют ароматические углеводороды (52,7 масс. %), модификация добавки приводит к увеличению в их составе насыщенных соединений с 30,0 до 44,1 масс. % и содержания светлых фракций до 46 масс. %. С ростом температуры процесса также наблюдается и увеличение степени превращения смол и асфальтенов до 37,0 и 76,2 %, соответственно.

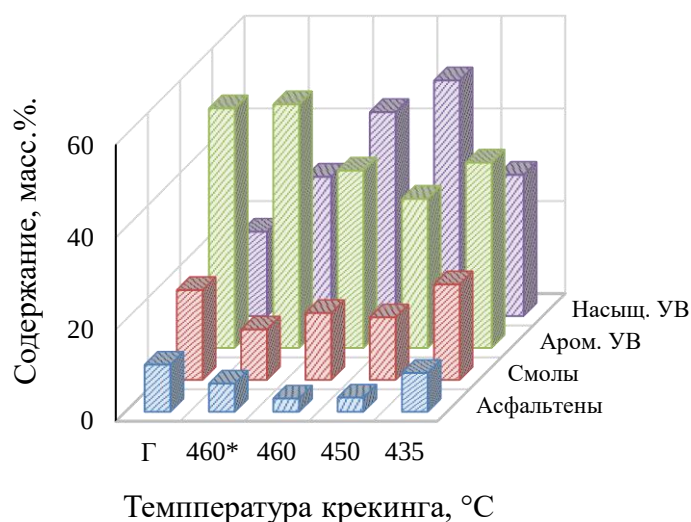
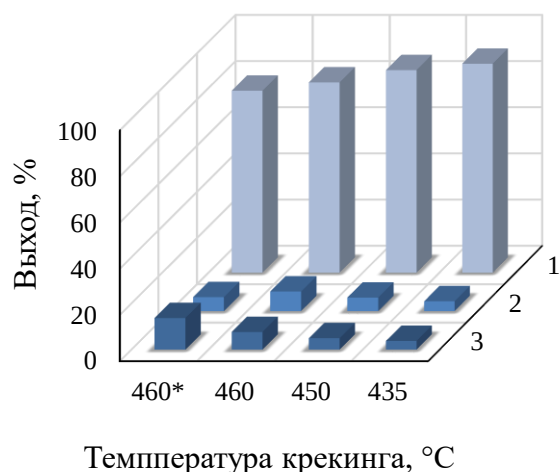


Рисунок 5.1 – Выход продуктов гидрокрекинга в присутствии исходной (\*) и модифицированной угольной добавки 1) жидкий продукт (УВС); 2) газ; 3) твердый остаток

Рисунок 5.2 – Компонентный состав жидких продуктов (УВС) гидрокрекинга гудрона в присутствии исходной (\*) и модифицированной угольной добавки

Использование модифицированной добавки позволяет снизить температуру процесса с 460 до 450 °С при сохранении высокой степени превращения асфальтенов. Наибольшим содержанием светлых фракций, выкипающих в интервале н.к.-350 °С (55,64 масс. %) характеризуется жидкий продукт крекинга гудрона в присутствии модифицированной угольной добавки Ni/Fe (2:1) при температуре 460 °С (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Сравнительный анализ эффективности крекинга гудрона в атмосфере водорода в присутствии модифицированной угольной добавки Ni/Fe (2:1) и угольной добавки компании СУЭК

| Показатели процесса                                           | Угольная добавка модифицированный Ni/Fe (2:1) |       |       | Угольная добавка СУЭК |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|
| Температура, °С:                                              | 435                                           | 450   | 460   | 460*                  |
| Конверсия, %                                                  | 78,74                                         | 91,37 | 95,06 | 86,34                 |
| Выход УВС, %                                                  | 90,51                                         | 87,74 | 82,43 | 78,81                 |
| Степень превращения, %:                                       |                                               |       |       |                       |
| - асфальтенов                                                 | 22,5                                          | 72,5  | 76,2  | 51,8                  |
| - смол                                                        | 5,7                                           | 36,4  | 37,0  | 54,1                  |
| Содержание светлых фракций в жидких продуктах, н.к.-350 °С, % | 37,6                                          | 46,9  | 55,6  | 41,3                  |

Использование при крекинге гудрона в атмосфере водорода модифицированной угольной добавки Ni/Fe (2:1) приводит к увеличению выхода жидких продуктов и повышению степени превращения смолисто-асфальтеновых веществ, снижению ароматических и увеличению насыщенных соединений.

В процессе крекинга гудрона с добавлением угольной добавки СУЭК удается достичь конверсии в 86 % с выходом жидких продуктов в 79 %. Применение модифицированной угольной добавки, содержащей никель и железо, позволяет достичь конверсии в 95 % при температуре в 460 °С, при этом выход жидких углеводородов составляет 82 %. С повышением температуры процесса увеличивается выход газа и кокса. В жидких продуктах снижается содержание

смола и асфальтенов, при этом насыщенные углеводороды преобладают над ароматическими, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций гидрирования. При снижении температуры процесса до 450 °С степень превращения асфальтенов и смол снижается незначительно, при этом выход жидких продуктов увеличивается до 87 %. Оптимальным вариантом, сочетающим высокий выход жидких углеводородов с конверсией по сырью в 91 %, является крекинг при температуре в 450 °С. Таким образом, наличие каталитически активных соединений в составе угольной добавки позволяет усилить реакции крекинга и гидрирования, снизить температуру процесса до 450 °С, а также увеличить содержание светлых фракций в жидких продуктах.

Применение модифицированной угольной добавки, состоящей из оксидов Ni/Fe (2:1), при крекинге гудрона в атмосфере водорода позволило снизить температуру процесса с 460 °С до 450 °С, увеличить конверсию до 91 % и выход жидких продуктов до 87 %. Эти результаты были получены в ходе экспериментальных исследований.

Разработанные технологии защищены патентом «Способ переработки тяжелых нефтей или гудрона», который включает использование модифицированной угольной добавки, содержащей оксиды никеля и железа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании были проведены комплексные эксперименты с целью изучения влияния активации угольных добавок и их модификации оксидами на физико-химические свойства и каталитическую активность в процессах переработки тяжелых нефтяных фракций.

1. Показано, что активация угольной добавки паровоздушной смесью при увеличении температуры до 800 °С приводит к увеличению общей поверхности с 398,2 до 712,3 м<sup>2</sup>/г преимущественно за счет увеличения объема микропор. Последующая термообработка добавки в токе азота при 400 °С приводит к наибольшему образованию мезопор с размерами 10 - 100 нм, сопоставимыми с размерами асфальтеновых ассоциатов. Показано, что активированные угольные добавки, по объему пор от 10-100 нм, превосходят зарубежные аналоги RWE (0,03 см<sup>3</sup>/г).

2. Модификация угольных добавок оксидами приводит к общему снижению микропор. При соотношении Ni/Al (2:1) и Ni/Fe (2:1) количество пор с размерами 10-100 нм угольной добавки по отношению к исходной увеличивается, что приводит к увеличению сорбционной емкости по асфальтенам. Дальнейшее увеличение соотношений Ni/Al и Ni/Fe до 3:1 приводит к уменьшению объема мезопор и снижению эффективности угольной добавки.

3. Установлено, что проведение процесса низкотемпературного крекинга в субкритическом водном флюиде тяжелой нефти в присутствии угольной добавки, модифицированной Ni/Fe (2:1), способствует наибольшей степени превращения асфальтенов 97 % и смол 92 % в низкомолекулярные соединения. Одновременно снижается образование газов и коксообразных веществ, увеличивается выход жидких продуктов, содержащих большое количество ароматических углеводородов 55,8 масс. %. Модификация угольной добавки Ni/Al (2:1) обеспечивает наибольший выход насыщенных углеводородов, при этом содержание в жидкой фазе ароматических углеводородов составляет 40,9 %.

4. Применение модифицированной угольной добавки оксидами Ni/Fe (2:1) при крекинге гудрона в атмосфере водорода позволяет снизить температуру процесса с 460 до 450 °С с увеличением конверсии до 91 % и выхода жидких продуктов до 87 %, содержащих 46 % светлых фракций.

5. На основании экспериментально полученных данных предложена блок-схема крекинга тяжелой нефти в субкритическом водном флюиде с участием модифицированной угольной добавки, позволяющая получать продукт с низким количеством смолисто-асфальтеновых веществ. На разработанные технологии получен патент «Способ переработки тяжелых нефтей или гудрона» с применением модифицированной угольной добавкой, оксидами никеля и железа.

Результаты исследования могут применяться в подготовке специалистов по нефтепереработке и разработке промышленных проектов для глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков. Дальнейшие исследования предполагается проводить в области изучения каталитической активности модифицированных угольных добавок.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Носков, А. Перспективы использования нетрадиционного углеводородно сырья в ТЭК России / А. Носков, М. Казаков // Энергетическая политика. – 2021. – №. 5 (159). – С. 14-25.
2. Chehadeh, D. Recent progress in hydrotreating kinetics and modeling of heavy oil and residue: A review / D. Chehadeh, X. Ma, Bazzaz H. Al // Fuel. – 2023. – V. 334. – P. 126404.
3. Petrov, S. Features of heavy oil spraying with single evaporation / S. Petrov, A. Nosova, N. Bashkirtseva, R. Fakhrutdinov // IOP Publishing Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 282. – №. 1. – P. 012004.
4. Baibekova, L. R. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L. R. Baibekova, S.M Petrov, I. I. Mukhamatdinov, M.A. Burnina // International Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 11. – № 5. – P. 593-599.
5. Фардиев, И. Ш. Нефтяной кластер энергетики Татарстана / И.Ш. Фардиев, Б.Н. Иванов, Ю.А. Волков, А.М. Гумеров //Энергетика Татарстана. – 2011. – №. 1. – С.5-8.
6. Dudley, B. BP statistical review of world energy / B. Dudley // World Petroleum Congress: London. – 2017, – P. 1.
7. Satter, A. Reservoir Engineering: The fundamentals, simulation, and management of conventional and unconventional recoveries. / A. Satter, G. M. Iqbal // Gulf Professional Publishing. – 2015.
8. Окунев, А. Г. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья / А. Г. Окунев, Е. В. Пархомчук, А. И. Лысиков, П. Д. Парунин, В. С. Семейкина, В. Н. Пармон // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – №. 9. – С. 981-999.
9. Яценко, И. Г. Ресурсы тяжелых нефтей мира и сравнительный анализ их физико-химических свойств / И. Г. Яценко // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – №. 5 (23).



10. Хисамова, Р. С. Геология для всех / Р. С. Хисамова // Изд-во «ФЭН» Академии наук Республики Татарстан. – 2011. – С. 404.
11. Hein F. J. Geology of bitumen and heavy oil: An overview / F. J. Hein // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 154. – P. 551- 563
12. Петров, А. А. Углеводороды нефти / А. А. Петров, В. А. Проскуряков // Химия нефти. М. Наука. – 1984. – С. 260.
13. Шаргородский, И. Е. Дифференциация тяжелого углеводородного сырья пермской системы Республики Татарстан / И. Е. Шаргородский, Н. С. Гатиятуллин // Актуальные проблемы поздней стадии освоения нефтегазодобывающих регионов. Изд-во «ФЭН». – 2008. – С. 491-495.
14. Кемалов, Р. А. Монография. Битумы и битумные материалы. Фундаментальные аспекты процессов производства битумов / Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов // Природные энергоносители и углеродные материалы. – 2024.
15. Искрицкая, Н. И. Экономические показатели освоения месторождений природных битумов / Н. И. Искрицкая // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – Т. 3. – №. 1. – С. 12.
16. Meyer, R. F. Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world / R. F. Meyer, E. D. Attanasi, P. A. Freeman // US Geological Survey. – 2007. – №. 2007.
17. Zakieva, R. R. Hydrothermal Transformation of Superviscous Oil in the Presence of Coals, Metal Oxides, and Carbonates / R. R. Zakieva, S. M. Petrov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59, №. 1. – P. 69-74.
18. Распоряжение Минприроды России от 01.02.2016 N 3-р (ред. от 19.04.2018) «Об утверждении методических рекомендаций по применению Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов, утвержденной приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 01.11.2013 N 477».
19. American Association of Petroleum Geologists, Energy Minerals Division Unconventional energy resources: review [Электронный ресурс]. – Natural

Resources Research. – 2015. – V. 24. – С. 443-508. – Режим доступа: <http://emd.aarg.Org>.

20. Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Часть 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович // М.: Химия. – 1980. – С. 328.

21. Люлин, С. В. Компьютерное моделирование асфальтенов (Обзор) / С. В. Люлин, А. Д. Глова, С. Г. Фалькович, В. А. Иванов, В. М. Назарычев, А. В. Люлин, С. В. Ларин, J. M. Kenny // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – №. 6. – С. 633-656.

22. Kashirtse, V. A. Overview of natural bitumen fields of the Siberian platform, Olenek uplift, eastern Siberia, Russia / V. A. Kashirtse, F. J. Hein // Heavy-oil and Oil-sand Petroleum Systems in Alberta and Beyond. – 2013. – P. 509-529.

23. Wang, H. Revealing the intermolecular interactions of asphaltene dimers by quantum chemical calculations / H. Wang, H. Xu, W. Jia, J. Liu, S. Ren // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31. – № 3. – P. 2488.

24. Ширяева, Р. Н. Структурные параметры асфальтенов нефти Оренбургской области / Р. Н. Ширяева, Д. И. Шафигуллина // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. – 2015. – С.31-34.

25. Мухамедзянова, А. А. Влияние нефтяных смол на устойчивость модельных дисперсных систем «асфальтены + н-гептан» / А. А. Мухамедзянова // Вестник Башкирского университета. – 2010. – С.312-314.

26. Кутлубаев, И. С. Визуализация единичных молекул асфальтенов / И. С. Кутлубаев, Т. И. Шарипов, М. Ю. Доломатов, Т. Н. Нурахметов, Ж. М. Салиходжа // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – №. 2. – С. 257-261.

27. Чукин, Г. Д. Смолы и асфальтены / Г. Д. Чукин, О. В. Мацукатов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – №. 12. – С. 3-10.

28. Sjöblom, J. Model molecules mimicking asphaltenes / J. Sjöblom, S. Simon, Z. Xu, // Advances in colloid and interface science. – 2015. – V. 218. – P. 1-16.

29. Erturk, M. Economic analysis of unconventional liquid fuel sources / M. Erturk // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – №. 6. – P. 2766-2771.
30. Hosseini, S. H. Study on the future of unconventional oil development under different oil price scenarios: A system dynamics approach / S. H. Hosseini, H. A. Shakouri // *Energy Policy*. – 2016. – V. 91. – P. 64-74.
31. Greene, D. L. Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective / D. L. Greene, J. L. Hopson, J. Li // *Energy policy*. – 2006. – V. 34. – №. 5. – P. 515-531.
32. Petrov, S. M. Hydrothermal Transformation of Organic Matter of Carbonate Rock near Critical Point of Water / S. M. Petrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 57. – №. 6. – P. 895-900.
33. Safiulina, A. G. Thermomechanical dehydration of highly-stable dispersions of liquid pyrolysis products / A. G. Safiulina, R. R. Zabbarov, S. I. Khusnutdinov, S. M. Petrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V. 54. – P. 265-270.
34. Duran, J. A. Nature of asphaltene aggregates / J. A. Duran, Y. A. Casas, L. Xiang, L. Zhang, H. Zeng, H. W. Yarranton // *Energy & Fuels*. – 2018. – V. 33. – №. 5. – P. 3694-3710.
35. Laherrere, J. Current Research in Environmental Sustainability / J. Laherrere, C. A. S. Hall, R. Bentley // *Current Research in Environmental Sustainability*. – 2022. – V. 4. – P. 100174.
36. Petrov, S. Features of heavy oil spraying with single evaporation / S. Petrov, A. Nosova, R. Fakhrutdinov // *Conference Series*. – 2019. – V. 282. – №. 1. – P. 012004.
37. Kadiev, K. Novel Technologies for Upgrading Heavy and Extra-Heavy Oil / K. Kadiev, A. L. Maximov, J. Ancheyta // *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. – 2023. – P. 489-520.
38. Alaseeva, A. A. Properties and applications of distillate fractions from highly stable dispersions of liquid pyrolysis products / A. A. Alaseeva, S. I.

- Khusnutdinov, S. M. Petrov, I. S. Khusnutdinov, A. G. Safiulina, N. Y. Bashkirtseva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V. 54. – P. 271-277.
39. Khusainov, R. Selecting optimal cutting tools for lathes / R. Khusainov, A. Golovko, S. Petrov, S. Yurasov, I. Balabanov, V. Grechishnikov, V. Romanov, P. Pivkin // *Russian Engineering Research*. – 2017. – V. 37. – №. 4.
40. Mohr, S. H. Long term prediction of unconventional oil production / S. H. Mohr, G. M. Evans // *Energy Policy*. – 2010. – V. 38. – №. 1. – P. 265-276.
41. Zhao, F. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking / F. Zhao, Y. Liu, N. Lu, T. Xu, G. Zhu, K. Wang // *Energy Reports*. – 2021. – V. 7. – P. 4249-4272.
42. Caniaz, R. O. Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water / R. O. Caniaz, S. Arca, M. Yaşar, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – V. 152. – P. 104569.
43. Rana, M. S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M. S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, J. A. I. Diaz // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – №. 9. – P. 1216-1231.
44. Lee, H. C. Upgrading of Heavy Oil or Vacuum Residual Oil: Aquathermolysis and Demetallization / H. C. Lee, S. K. Park // *Applied chemistry for engineering*. – 2016. – V. 27. – №. 4. – P. 343-352.
45. Petrukhina, N. N. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis / N. N. Petrukhina, G. P. Kayukova, A. I. Ramazanova A. V. Vakhin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2014. – V. 50. – P. 315-326.
46. Méjean, A. Supplying synthetic crude oil from Canadian oil sands: A comparative study of the costs and CO<sub>2</sub> emissions of mining and in-situ recovery / A. Méjean, C. Hope // *Energy Policy*. – 2013. – V. 60. – P. 27-40.
47. Миомандр, Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено // М.: Техносфера. – 2008.

48. Gardner, E. Direct synthesis of alkoxide-intercalated derivatives of hydrocalcite-like layered double hydroxides: precursors for the formation of colloidal layered double hydroxide suspensions and transparent thin films / E. Gardner, K. M. Huntoon, T. J. Pinnavaia // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13. – №. 16. – P. 1263-1266.
49. Nayak, M. Preparation of the layered double hydroxide (LDH)  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium aluminates / M. Nayak, T. R. Kutty, V. Jayaraman, G. Periaswamy // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – V. 7. – №. 10. – P. 2131-2137.
50. Sampanthar, J. T. Synthesis of  $\text{CoII CoIII}_{2-x} \text{Al}_x \text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  Nanocomposites via Decomposition of  $\text{CoII} 0.73 \text{CoIII} 0.27 (\text{OH}) 2.00 (\text{NO}_3) 0.23 (\text{CO}_3) 0.02 0.5 \text{H}_2\text{O}$  in a Sol–Gel-Derived  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Matrix / J. T. Sampanthar, H. C. Zeng // *Chemistry of materials*. – 2001. – V. 13. – №. 12. – P. 4722-4730.
51. Song, J. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor / J. Song, M. Leng, X. Fu, J. Liu // *Journal of alloys and compounds*. – 2012. – V. 543. – P. 142-146.
52. Zhou, C. H. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology / C. H. Zhou, J. Keeling // *Applied Clay Science*. – 2013. – V. 74. – P. 3-9.
53. Dimitriev, Y. History of sol-gel science and technology / Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova // *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*. – 2008. – V. 43. – №. 2. – P. 181-192.
54. Tao, Q. Silylation of layered double hydroxides via a calcination – rehydration route / Q. Tao, J. Zhu, R. L. Frost, T. E. Bostrom, R. M. Wellard, J. Wei, H. He // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – №. 4. – P. 2769-2773.
55. Armor, J. N. Environmental catalysis / J. N. Armor // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1992. – V. 1. – №. 4. – P. 221-256.
56. Rasouli, N. Synthesis and characterization of inorganic mixed metal oxide nanoparticles derived from Zn–Al layered double hydroxide and their antibacterial

activity / N. Rasouli, M. Movahedi, M. Doudi // *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – V. 6. – P. 110-115.

57. Abderrazek, K. Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity / K. Abderrazek, F. S. Najoua, E. Srasra // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 119. – P. 229-235.

58. Tichit, D. Catalysis by hydrotalcites and related materials / D. Tichit, B. Coq, // *Cattech*. – 2003. – V. 7. – №. 6. – P. 206-217.

59. Sideris, P. J. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy / P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan, C. P. Grey // *Science*. – 2008. – V. 321. – №. 5885. – P. 113-117.

60. Mas, V. Ni (II)-Al (III) layered double hydroxide as catalyst precursor for ethanol steam reforming: Activation treatments and kinetic studies / V. Mas, M. L. Dieuzeide, M. Jobbágy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 133. – P. 319-323.

61. Наранов, Е. Р. Разработка Ni-Мо сорбционно-каталитических материалов для удаления соединений мышьяка из средних дистиллятов / Е. Р. Наранов, В. О. Самойлов, О. В. Голубев, К. Л. Занавескин, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – №. 10 – С. 1500-1505.

62. Zaidullin, I. N. Composition and property changes in oil dispersions after hydrothermal treatment of rock-forming minerals with hydrocarbon solvents / I. N. Zaidullin, A. N. Pitsenko, A. G. Safiulina, A. I. Lakhova, S. N. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V. 54. – P. 550-556.

63. AlHumaidan, F. S. Synthesis of mild hydrocracking catalysts for residue conversion / F. S. AlHumaidan, R. Bouresli, H. AlSheeha, M. Marafi, M. S. Rana // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – V. 63. – №. 1. – P. 100-110.

64. Nosova, A. The transformation of high-viscosity oil of carbonate rock in the presence of CO [AcAc] <sub>3</sub> catalyst in a vapor-air medium / A. Nosova, G. P.

Kayukova, N. Bashkirceva//Petroleum Science and Technology. – 2018. – V. 36. – №. 13. – P. 1001-1006.

65. Lakhova, A. Prediction of the catalytic activity of Ni-Al mixed oxide in the hydroisomerization of n-alkanes / A. Lakhova, A. Valieva, A. Nosova, S. Petrov A. Aliev, N. Bashkirtseva // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: Kazan, 30 сентября – 2019. – P. 012041.

66. Petrov, S. M. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis of raw ashalchin oil / S. M. Petrov, A. G. Safiulina, N. Y. Bashkirtseva, A. I. Lakhova, G. G. Islamova // Processes. – 2021. – V. 9. – №. 2. – P. 256.

67. Kayukova, G. P. Catalytic hydrothermal conversion of heavy oil in the porous media / G. P. Kayukova, A. N. Mikhailova, I. P. Kosachev, Z. R. Nasyrova, B. I. Gareev, A. V. Vakhin // Energy & Fuels. – 2021. – V. 35. – №. 2. – P. 1297-1307.

68. Lakhova, A. I. Study of the impact of nonionic additives on the composition and structure of petroleum dispersed systems by IR spectroscopy / A. I. Lakhova, A. G. Safiulina, G. G. Islamova, A. B. Amansaryev, I. I. Salakhov, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // Processes. – 2021. – V. 9. – № 3. – P. 553.

69. Валиева, Г. Р. Особенности наноструктурированных слоистых двойных гидроксидов на основе Mg-Al, Mg-Fe, Zn-Al как основ каталитических систем / Г. Р. Валиева, С. М. Петров, А. А. Шинкарев МЛ, А. И. Лахова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. № 1. – С. 8-10.

70. Morelos-Santos, O. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles / O. Morelos-Santos, A. R. De La Torre, J. A. Melo-Banda, P. Schacht-Hernández, B. Portales-Martínez, I. Soto-Escalante, M. José-Yacamán // Catalysis Today. – 2022. – V. 392. – P. 60-71.

71. Suwaid, M. A. Using the oil-soluble copper-based catalysts with different organic ligands for in-situ catalytic upgrading of heavy oil / M. A. Suwaid, M. A. Varfolomeev, A. A. Al-Muntaser, N. I. Abdaljalil, R. Djimasbe, N. O. Rodionov, F. O. R. Nikolay, Z. Almaz, G. Vagizov // Fuel. – 2022. – V. 312. – P. 122914.

72. Li, C. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil / C. Li, W. Huang, C. Zhou, Y. Chen // *Fuel*. – 2019. – V. 257. – P. 115779.
73. Kadiev, K. Novel Technologies for Upgrading Heavy and Extra-Heavy Oil / K. Kadiev, A. L. Maximov, J. Ancheyta // *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. – 2023. – P. 489-520.
74. Sviridenko, N. N. General features of catalytic upgrading of karmalskoe heavy oil in the presence of amorphous aluminosilicates / N. N. Sviridenko, A. V. Vosmerikov, M. R. Agliullin, B. I. Kutepov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – P. 384-391.
75. Petrov, S. Geothermal conversion of organic matter in the carbonaceous medium of the presence of homogeneous oxidation catalysts / S. Petrov, A. Lakhova, S. Sitnov, B. Tohidi // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*. – 2017. – V. 17. – № 1.3. – P. 375-382.
76. Lakhova, A. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals / A. Lakhova, S. Petrov, D. Ibragimova, G. Kayukova, A. Safiulina, A. Shinkarev, R. Okekwe // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – V. 153. – P. 385-390.
77. Максимов, А. Л. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья / А. Л. Максимов, Л. А. Зекель, М. Х. Кадиева, А. М. Гюльмалиев, А. У. Дандаев, А. Е. Батов, Х. М. Кадиев // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 516-523.
78. Зекель, Л. А. Взаимосвязь структурно-химических параметров остатка гидроконверсии гудрона и каталитических свойств наноразмерных катализаторов на основе соединений Mo, Co, Ni, Al / Л. А. Зекель, Э. Э. Магомадов, А. М. Гюльмалиев, М. Х. Кадиева, А. Е. Батов, Х. М. Кадиев // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93. – № 3. – С. 438-445.
79. Konovnin, A. A. Deep processing of heavy resids based on TAIF-NK JSC heavy residue conversion complex / A. A. Konovnin, V. V. Presnyakov, R. A. Shigabutdinov, R. N. Akhunov, M. R. Idrisov, M. A. Novikov, A. K.



Shigabutdinov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 1-6.

80. Kadiev, K. M. The effect of MoS<sub>2</sub> active site dispersion on suppression of polycondensation reactions during heavy oil hydroconversion / K. M. Kadiev, A. L. Maximov, M. K. Kadieva // Catalysts. – 2021. – T. 11. – № 6. – C. 676.

81. Petrov, S. M. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water / S. M. Petrov, D. A. Ibragimova, A. G. Safiulina, B. T. Kalorazi, A. V. Vakhin, R. C. Okekwe, E. A. Karalin // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 159. – P. 497-505.

82. Petrov, S. M. Steam–air conversion of heavy oil in the presence of nanosized metal oxide particles / S. M. Petrov, G. P. Kayukova, A. I. Lakhova, R. R. Soldatova, D. A. Ibragimova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2016. – V. 52. – P. 619-625.

83. 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. – V. 220. – P. 274-294.

84. Muraza, O. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development / O. Muraza, A. Galadima // Fuel. – 2015. – V. 157. – P. 219-231.

85. Валиева, Г. Р. Преобразование тяжелой нефти в присутствии породообразующих минералов / Г. Р. Валиева, А.А. Гильмуллина, А.И. Лахова, А.Х. Алиев, С.М. Петров // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 1. – С. 47-49.

86. Foss, L. E. Change in the hydrocarbon and component compositions of heavy crude ashalchinsk oil upon catalytic aquathermolysis / L. E. Foss, G. P. Kayukova, B. P. Tumanyan, N. N. Petrukhina, V. F. Nikolaev, G. V. Romanov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2017. – V. 53. – P. 173-180.

87. Kayukova, G. P. Composition of oils of carbonate reservoirs in current and ancient water—oil contact zones / G. P. Kayukova, V. P. Morozov, R. R.

- Islamova, F. F. Nosova, I. N. Plotnikova, S. M. Petrov, A. V. Vakhin // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2015. – V. 51. – P. 117-126.
88. Lakhova, A. I. Effect of the Composition and Structure of Nickel-Chromium Complex Oxides on the Upgrading of Heavy Oil in Supercritical Aqueous Fluid / A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V. 58. – № 1. – P. 1–5.
89. Li, J. Influences on the aquathermolysis of heavy oil catalyzed by two different catalytic ions:  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  / J. Li, Y. Chen, H. Liu, P. Wang, F. Liu // Energy & fuels. – 2013. – V. 27. – № 5. – P. 2555-2562.
90. Lakhova, A. I. Geothermal conversion of organic matter in the carbonaceous medium of the presence of homogeneous oxidation catalysts / A. I. Lakhova, S. A. Sitnov, B. Tohidi, S. M. Petrov // 17th international multidisciplinary scientific geoconference – 2017. – V. 17. – P. 375-382.
91. Petrov, S. M. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis of raw ashalchin oil / S. M. Petrov, A. G. Safiulina, N. Y. Bashkirtseva, A. I. Lakhova, G. G. Islamova // Processes. – 2021. – V. 9. – № 2. – P.256.
92. Kayukova, G. P. Changes of asphaltene structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system / G. P. Kayukova, A. T. Gubaidullin, S. M. Petrov, G. V. Romanov, N. N. Petrukhina, A. V. Vakhin // Energy & Fuels. – 2016. – V. 30. – № 2. – P. 773-783.
93. Lakhova, A. I. Study of the impact of nonionic additives on the composition and structure of petroleum dispersed systems by IR spectroscopy / A. I. Lakhova, A. G. Safiulina, G. G. Islamova, A. B. Amansaryev, I. I. Salakhov, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // Processes. – 2021. – V. 9. – № 3. – P. 553.
94. Давыдова, С. Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов // Учеб. пособие. – М.: Изд-во РУДН. – 2004. – С. 163.
95. Morelos-Santos, O. A. Novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles / O. Morelos-Santos, A. R. De

- La Torre, J. A. Melo-Banda, P. Schacht-Hernández, B. Portales-Martínez, Soto- I. Escalante, M. José-Yacamán // *Catalysis Today*. – 2022. – V. 392. – P. 60-71.
96. Suwaid, M. A. Using the oil-soluble copper-based catalysts with different organic ligands for in-situ catalytic upgrading of heavy oil / M. A. Suwaid, M. A. Varfolomeev, A. A. Al-Muntaser, N. I. Abdaljalil, R. Djimasbe, N. O. Rodionov, F. G. Vagizov // *Fuel*. – 2022. – V. 312. – P. 122914.
97. Li, C. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil / C. Li, W. Huang, C. Zhou // *Fuel*. – 2019. – V. 257. – P. 115779.
98. Baibekova, L. R. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L. R. Baibekova, S. M. Petrov, I. I. Mukhamatdinov // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – V. 11. – № 5. – P. 593–599.
99. Gray, M. R. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: A review / M. R. Gray, H. W. Yarranton, M. L. Chacon-Patino, R. P. Rodgers, B. Bouyssiere, P. Giusti // *Energy & Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 22. – P. 18078-18103.
100. Baibekova, L. R. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L. R. Baibekova, S. M. Petrov, I. I. Mukhamatdinov, M. A. Burnina // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – T. 11. – № 5. – P. 593-599.
101. Lakhova, A. I. Effect of the Composition and Structure of Nickel-Chromium Complex Oxides on the Upgrading of Heavy Oil in Supercritical Aqueous Fluid / A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 58. – № 1. – P. 1-5.
102. Petrov, S. Features of heavy oil spraying with single evaporation / S. Petrov, A. Nosova, N. Bashkirtseva, R. Fakhrutdinov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2019. – V. 282. – № 1. – P. 012004.
103. Kayukova, G. P. Composition of oils of carbonate reservoirs in current and ancient water—oil contact zones / G. P. Kayukova, V. P. Morozov, R. R.

Islamova, F. F. Nosova, I. N. Plotnikova, S. M. Petrov, A. V. Vakhin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – V. 51. – P. 117-126.

104. Иванова, И. И. Применение Спектроскопии ЯМР In Situ Для Установления Механизмов Формирования и каталитического действия активных центров цеолитных катализаторов / И. И. Иванова // *Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии*. – 2018. – С. 49-51.

105. Ахмадова, Х. Х. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти / Х. Х. Ахмадова, А. М. Сыркин, А. С. Садулаева // *Инновации в науке*. – 2012. – № 8-1. – С. 76-83.

106. Ахунов, Р. Н. Промышленное применение гидрогенизационных процессов в переработке тяжелых остатков перегонки нефти на АО «ТАИФ-НК» / Р. Н. Ахунов, М. Р. Идрисов, В. В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, А. А. Храмов, А. А. Коновнин, А. К. Шигабутдинов // *Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков: сборник материалов международной научно-практической конференции, Казань, 10–11 ноября 2022 года*. – Казань: Издательство «Фэн» Академии наук Республики Татарстан, 2022. – С. 37-42.

107. Benyon, C. Provenance of the Cretaceous Athabasca Oil Sands, Canada: Implications for continental-scale sediment transport / C. Benyon // *Journal of Sedimentary Research*. – 2014. – T. 84. – № 2. – P.136-143.

108. Vannelli, K. M. Syn-depositional oil seeps in the Late Albian Paddy Member of the Peace River Formation (Early Cretaceous), north-central Alberta / K. M. Vannelli // *ENERGY*. – 2022. – V. 69. – № 1. – P. 6-17.

109. Hein, F. J. Public geoscience in regulating Alberta's oil sands development: A Historical Retrospective 1960–2010 / F. J. Hein // *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*. – 2016. – V. 64. – № 2. – P. 362-383.

110. Caineng, Z. Concepts, characteristics, potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology / Z. Caineng // *Petroleum Exploration and Development*. – 2013. – V. 40. – № 4. – P. 413-428.

111. Brookfield, M. E. Palaeoenvironments and elemental geochemistry across the Permian–Triassic boundary at Ursula Creek, British Columbia, Canada, and a comparison with some other deep-water Permian–Triassic boundary shelf/slope sections in western North America / M. E. Brookfield, A. G. Stebbins, J. C. Williams, R. E. Hannigan // *The Depositional Record*. – 2022. – V. 8. – № 2. – P. 895-930.
112. Rodriguez, M. F. Review of Chemical EOR Projects in Venezuela: From Light to Extra-Heavy Oil Reservoirs / M. F. Rodriguez // *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. – American Society of Mechanical Engineers, 2021. – V. 85208. – P. V010T11A029.
113. Panda, S. K. Characterization of aromatic hydrocarbons and sulfur heterocycles in Saudi Arabian heavy crude oil by gel permeation chromatography and ultrahigh resolution mass spectrometry / S. K. Panda // *Fuel*. – 2019. – V. 235. – P. 1420-1426.
114. Шигабутдинов, А. К. Исследование добавок для суспензионного гидрокрекинга тяжелого остаточного сырья на примере КГПТО АО «ТАИФ-НК» на базе технологии VCC / А. К. Шигабутдинов, В. В. Пресняков, М. А. Новиков, А. А. Храмов, А. А. Коновнин, А. С. Уразайкин, М. С. Гриценко, Р. Ф. Абдрахманов, М. Р. Идрисов, Р. Н. Ахунов // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2022. – № 3. – С. 3-12.
115. Шлайффер, А. Способ введения мелких и крупных добавок для гидроконверсии тяжелых углеводородов / А. Шлайффер, А. Субраманиан // *Номер патента: RU 2654852 C2*. – 2018.
116. Хавкин, В. А. Перспективы развития процесса гидрокрекинга на НПЗ России / В. А. Хавкин, Л. А. Гуляева // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2016. – № 2. – P. 8-15.
117. Максимов, А. Л. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья / А. Л. Максимов, Л. А.

Зекель, М. Х. Кадиева, А. М. Гюльмалиев, А. У. Дандаев, А. Е. Батов, Х. М. Кадиев // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 516-523.

119. Prajapati, R. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review / R. Prajapati, K. Kohli, S. K. Maity // Fuel. – 2021. – V. 288. – P. 119686.

120. Safari, S. Catalytic upgrading of heavy oil over mesoporous HZSM-5 zeolite in the presence of atmospheric oxygen flow / S. Safari, R. Khoshbin, R. Karimzadeh // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – V. 129. – № 2. – P. 941-962.

121. Coriolano, A. C. F. Kinetic study of thermal and catalytic pyrolysis of Brazilian heavy crude oil over mesoporous Al-MCM-41 materials / A. C. Coriolano, A. A. Oliveira, R. A. Bandeira, V. J. Fernandes, A. S. Araujo // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – V. 119. – P. 2151-2157.

122. Мухтарова, Г. С. Влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного природного катализатора / Г. С. Мухтарова, Н. Х. Эфендиева, З. А. Касимова, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аббасов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 7. – С. 6-9.

123. Стратиев, Д. С. Влияние происхождения сырья на конверсию и выход продуктов процесса «гидрокрекинг гудрона в псевдоожигенном слое» / Д. С. Стратиев, И. К. Шишкова, И. М. Маринов, Е. В. Николайчук, А. Д. Неделчев, Н. Т. Иванова, А. Н. Обрывалина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – № 10. – С. 3-13.

124. Полетаева, О. Ю. Тяжелые, сверхвязкие, битуминозные, металлоносные нефти и нефтеносные песчаники / О. Ю. Полетаева, А. Ю. Леонтьев // НефтеГазоХимия. – 2019. – № 1. – С. 19-24.

125. Колчина, Г. Ю. Характерные свойства и параметры тяжелых нефтей / Г. Ю. Колчина, Э. М. Мовсумзаде, М. М. Мовсумзаде, А. М. Гюльмалиев, А. Ю. Бахтина // НефтеГазоХимия. – 2021. – № 1-2. – С. 68-71.

126. Alawani, N. A. Characterization of crude oils through alkyl chain-based separation by gel permeation chromatography and mass spectrometry / N. A. Alawani, S. K. Panda, A. R. Lajami, T. A. Al-Qunaysi, H. Muller // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 5. – P. 5414-5425.
127. Rudyk, S. Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues / S. Rudyk // *Fuel*. – 2018. – V. 216. – P. 330-340.
128. Mikhailova, A. N. Thermogravimetric parameters of the oxidation of organic matter and asphaltenes from the rocks of the Permian deposits of heavy oil field before and after catalytic hydrothermal treatment / A. N. Mikhailova, G. P. Kayukova, M. A. Varfolomeev, D. A. Emelyanov // *Fuel*. – 2022. – V. 313. – P. 122641.
129. Kayukova, G. P. Changes of asphaltenes structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system / G. P. Kayukova // *Energy & Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 2. – P. 773-783.
130. Бурнина, М. А. К вопросу о добыче тяжелых углеводородных ресурсов методом внутрипластового окисления / М. А. Бурнина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 17. – С. 31-36.
131. Zuo, P. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications / P. Zuo, S. Qu, W. Shen // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 34. – P. 186-207.
132. Yang, Y. Structure of asphaltenes during precipitation investigated by ultra-small-angle x-ray scattering / Y. Yang, W. Chaisoontornyotin, M. P. Hoepfner // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – № 35. – P. 10371-10380.
133. Капустин, В. М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В. М. Капустин, О. Ф. Глаголева // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3-3.
134. Da Silva Oliveira, E. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy / E. C. Da Silva Oliveira, Á. C. Neto,

V. L. Júnior, E. V. R. de Castro, S. M. C. de Menezes // *Fuel*. – 2014. – V. 117. – P. 146-151.

135. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034-1050.

136. Pagán Pagán, N. M. Physicochemical characterization of asphaltenes using microfluidic analysis / N. M. Pagán Pagán, Z. Zhang, T. V. Nguyen, A. B. Marciel, S. L. Biswal // *Chemical Reviews*. – 2022. – V. 122. – № 7. – P. 7205-7235.

137. Salehzadeh, M. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salehzadeh, M. M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // *Fuel*. – 2022. – V. 324. – P. 124525.

138. Kadiev, K. Novel Technologies for Upgrading Heavy and Extra-Heavy Oil / K. Kadiev, A. L. Maximov, J. Ancheyta // *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. – 2023. – P. 489-520.

139. Petrov, S. M. Study into the Specific Surface Area and Pore Space of Carbon Additives for Veba Combi Cracking (VCC) / S. M. Petrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 65-68.

140. Магомедов, Р. Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р. Н. Магомедов, А. З. Попова, Т. А. Марютина, Х. М. Кадиев, С. Н. Хаджиев // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 267-267.

141. Van Pham, D. Study into the effects of the feedstock properties and stability on the catalytic hydrocracking of heavy oil / D. Van Pham, N. T. Nguyen, K. H. Kang, P. W. Seo, S. Park // *Fuel*. – 2023. – V. 339. – P. 127427.

142. Sahu R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y. P. Jeon, C. W. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V. 27. – P. 12-24.

143. Petrov, S. M. Upgrading of heavy crude oil in supercritical aqueous fluid in the presence of activated charcoal / A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. E. Ignashev, G.



- G. Islamova, K. A. Shchekoldin // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 24. – P. 44656-61
144. Baibekova L. R. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L. R. Baibekova, S. M. Petrov, I. I. Mukhamatdinov, M. A. Burnina // International Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 11. – № 5. – P. 593-599.
145. Kayukova, G. P. Composition of oils of carbonate reservoirs in current and ancient water–oil contact zones / G. P. Kayukova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2015. – V. 51. – P. 117-126.
146. Lakhova, A. Transformation of heavy oil in hydrothermal impact / A. Lakhova, R. Soldatova, S. Petrov, A. Nosova, A. Safiulina // Petroleum Science and Technology. – 2019. – V. 37. – № 5. – P. 611-616.
147. Любименко, В. А. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии / В. А. Любименко, Н. Н. Петрухина, Б. П. Туманян, И. М. Колесников // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 4. – P. 27-33.
148. Zakieva, R. R. Hydrothermal Transformation of Superviscous Oil in the Presence of Coals, Metal Oxides, and Carbonates / R. R. Zakieva, S. M. Petrov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 69-74.
149. Елецкий, П. М. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды / П. М. Елецкий, Г. А. Соснин, О. О. Заикина, Р. Г. Кукушкин, В. А. Яковлев // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – V. 10. – № 4. – P. 545-572.
150. Mullins, O. C. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall // Springer Science & Business Media. – 2007.
151. Murgich, J. Molecular simulation and the aggregation of the heavy fractions in crude oils / J. Murgich // Molecular Simulation. – 2003. – V. 29. – № 6-7. – P. 451-461.

152. Колесников, И. М. Катализ в нефтегазовой отрасли. – 2013. – Р. 487-487.
153. Lakhova, A. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals / A. Lakhova, S. Petrov, D. Ibragimova, G. Kayukova, A. Safiulina, A. Shinkarev, R. Okekwe // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – V. 153. – P. 385-390.
154. Petrov, S. M. Influence copolymers of ethylene with vinyl acetate on the physicochemical properties of Bitumen / S. M. Petrov, L. R. Baibekova, I. I. Mukhamatdinov // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2016. – V. 7. – № 5. – P. 1355-1359.
155. Дрыгин, М. Ю. Оценка перспектив добычи угля в Кузбассе / М. Ю. Дрыгин // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2020. – № 2 (138). – С. 87-96.
156. Petrov, S. M. Upgrading of heavy crude oil in supercritical aqueous fluid in the presence of activated charcoal / A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. E. Ignashev, G. G. Islamova, K. A. Shchekoldin // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2015. – V. 10. – № 24. – P. 44656-61.
157. Zaidullin, I. N. I. Composition and property changes in oil dispersions after hydrothermal treatment of rock-forming minerals with hydrocarbon solvents / I. N. Zaidullin, A. N. Pitsenko, A. G. Safiulina, A. I. Lakhova, S. N. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V. 54. – P. 550-556.
158. Lakhova, A. I. Effect of the Composition and Structure of Nickel-Chromium Complex Oxides on the Upgrading of Heavy Oil in Supercritical Aqueous Fluid / A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 58. – № 1. – P. 1-5.
159. Lakhova, A. I. Synthesis of Mixed Zinc and Iron Oxides and Investigation of their Catalytic Activity for Hydrothermal Refining of Heavy Oil / A. I. Lakhova, S. M. Petrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 57. – № 6. – P. 885-890.

160. Soldatova, R. Comparison of reaction media of Aquathermolysis: Water in different physical states / R. Soldatova, S. Petrov, N. Bashkirceva // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Chengdu. – 2019 – V. 282. – P. 012010.
161. Алиев, А. Х. Превращения тяжелой высоковязкой нефти в присутствии породообразующих соединений карбонатных отложений / А. Х. Алиев, Е. Г. Моисеева (Зайцева) // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2-х томах, Томск, 17–20 мая 2021 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – С.156-157.
162. Башкирцева, Н. Ю. Превращения тяжелой высоковязкой нефти в присутствии породообразующих соединений карбонатных отложений / Н. Ю. Башкирцева, А. Х. Алиев, Е. Г. Моисеева (Зайцева) // Нефтепромысловая химия: Материалы VII Международной научно-практ. конф. (XV Всероссийской научно-практ. конф.), Москва, 19 ноября 2020 года. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2020. – С. 129-131.
163. Law, J. C. Catalogue of plausible molecular models for the molecular dynamics of asphaltenes and resins obtained from quantitative molecular representation / J. C. Law, T. F. Headen, G. Jiménez-Serratos, E. S. Boek, J. Murgich, E. A. Müller // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 10. – P. 9779-9795.
164. Niles, S. F. Comprehensive compositional and structural comparison of coal and petroleum asphaltenes based on extrography fractionation coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance MS and MS/MS analysis / S. F. Niles, M. L. Chacón-Patiño, D. F. Smith, R. P. Rodgers, A. G. Marshall // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34. – № 2. – P. 1492-1505.

165. Симонян, А. А. Получение топлива совместным пиролизом бурого угля и остатков нефтепереработки / А. А. Симонян // Системы обеспечения техносферной безопасности. – 2018. – С. 317-319.
166. Кугатов, П. В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов / П. В. Кугатов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 98-105.
167. Ehrburger, P. Surface properties of carbons for advanced carbon-based composites / P. Ehrburger, C. Vix-Guterl // Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2001. – P. 85-122.
168. Коновнин, А. А. Глубокая переработка гудрона на базе комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» / А. А. Коновнин, В. В. Пресняков, Р. А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, А. А. Храмов, А. К. Шигабутдинов // Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков: сборник материалов международной научно-практической конференции, Казань, 10–11 ноября 2022 года. – Казань: Издательство «Фэн» Академии наук Республики Татарстан, 2022. – С. 43-50.
169. Шигабутдинов, А. К. Исследование сырья и остаточного продукта комбинированного суспензионного гидрокрекинга гудрона на примере КГПТО «Таиф-НК» на базе технологии VCC / А. К. Шигабутдинов, В. В. Пресняков, В. А. Субраманиан, М. А. Новиков, А. А. Храмов, М. Р. Идрисов, Р.Ф. Абдрахмано, А. А. Коновнин, А. С. Уразайкин, Р. Н. Ахунов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – № 5. – С. 3-13.
170. Аль-Вадхав, Х. А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х. А. Аль-Вадхав // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 3-18.
171. De Jongh P. Synthesis of Solid Supports and Catalysts / P. De Jongh, K. De Jong // Catalysis: An Integrated Textbook for Students. – 2018.

172. Пылов, П.А. Применение мультимодального трансформера для прогнозирования выходных параметров насыщенных углеводородных соединений из состава тяжелой нефти в присутствии катализаторов / П.А. Пылов, Р.В. Майтак, Е.Г. Зайцева // Труды Института системного программирования РАН. – 2023. – Т. 35. – № 5. – С. 229-244.
173. Мухтарова, Г. С. Влияние режимных параметров на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным наноразмерным катализатором / Г. С. Мухтарова, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аббасов // Катализ в промышленности. – 2015. – № 6. – С. 45-49.
174. Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 88. – № 1-2. – P.1-24.
175. Toebe, M. L. Synthesis of supported palladium catalysts / M. L. Toebe, J. A. Van Dillen, K. P. de Jong // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – № 1-2. – P. 75-98.
176. Al-Wadhaf, A. H. Carbon supports and synthesis of palladium catalysts supported on them / A. H. Al-Wadhaf // Fine Chemical Technologies. – 2012. – V. 7. – № 1. – P. 3-18.
177. Коновнин, А. А. Глубокая переработка гудрона на базе комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» / А. А. Коновнин, В. В. Пресняков, Р. А. Шигабутдинов, Р. Н. Ахунов, М. Р. Идрисов, А. А. Храмов, А. К. Шигабутдинов // Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков, сборник материалов международной научно-практической конференции. Издательство «Фэн» Академии наук Республики Татарстан – 2022. – Р. 43-50
178. Романенко, А. В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства / А. В. Романенко, П. А. Симонов // Промышленный катализ в лекциях. – 2007. – № 7. – С. 26-28.
179. Villegas, O. Molecular cartography of A1 and A2 asphaltene subfractions from classical molecular dynamics simulations / O. Villegas, G. Salvato Vallverdu,

B. Bouyssiere, S. Acevedo, J. Castillo, I. Baraille // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 11. – P. 13954-13965.

180. Ставинская, О. Н. Развитие мезопор активных углей в каталитической реакции гидрогенизации углерода / О. Н. Ставинская // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 247-247.

181. Терехова, Е. Н. Углеродсодержащие катализаторы для процессов гидропереработки нефтяных фракций. Обзор / Е. Н. Терехова, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренев // *Катализ в промышленности*. – 2017. – № 1. – С. 18-30.

182. Aghaei, E. Improving the physicochemical properties of Y zeolite for catalytic cracking of heavy oil via sequential steam-alkali-acid treatments / E. Aghaei, R. Karimzadeh, H. R. Godini, A. Gurlo, O. Gorke // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V. 294. – P. 109854.

183. Zhao, L. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and light olefin production by heavy oil cracking / L. Zhao, J. Gao, C. Xu, B. Shen // *Fuel processing technology*. – 2011. – V. 92. – № 3. – P. 414-420.

184. Pan, M. Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil / M. Pan, J. Zheng, Y. Liu, W. Ning, H. Tian, R. Li // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 369. – P. 72-85.

185. Ахунов, Р. Н. Влияние гидрокрекинга тяжелых остатков перегонки нефти на производственную эффективность АО «ТАИФ-НК» / Р. Н. Ахунов, М. Р. Идрисов, В. В. Пресняков, Р. А. Шигабутдинов, М. А. Новиков, А.А. Храмов, А. А. Коновнин, А. С. Уразайкин, А. К. Шигабутдинов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2023. – № 1(635). – С. 8-11.

186. Ахунов, Р. Н. Промышленное применение гидрогенизационных процессов в переработке тяжелых остатков перегонки нефти на АО «ТАИФ-НК» / Р. Н. Ахунов, М. Р. Идрисов, В. В. Пресняков, Р. А. Шигабутдинов, А. А. Храмов, А. А. Коновнин, А. К. Шигабутдинов // *Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков, сборник материалов международной*

научно-практической конференции. Казань, «Фэн» Академии наук Республики Татарстан. – 2022.

187. Petrov, S. M. Study into the Specific Surface Area and Pore Space of Carbon Additives for Veba Combi Cracking (VCC) / S. M. Petrov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023 – № 59(1). – P. 65-68.

188. Абдрафикова, И. М. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии / И. М. Абдрафикова, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 9. – С. 179-183.

189. Xin, S. M. Solvation of asphaltenes in supercritical water: A molecular dynamics study / S. M. Xin, Q. K. Liu, K. Wang, Y. Chen, P. Q. Yuan, Z. M. Cheng, W. K. Yuan // Chemical Engineering Science. – 2016. – V. 146. – P. 115-125.

190. Gorbaty, Y. Transition of liquid water to the supercritical state / Y. Gorbaty, G. V. Bondarenko // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 239. – P. 5-9.

191. Моисеева (Зайцева), Е.Г. Синтез и исследование никель-алюминиевых оксидных катализаторов на углеродном носителе / Е. Г. Моисеева, А. С. Ильменский, К. А. Мишагин, С. М. Петров, А. И. Лахова, Н. Ю. Башкирцева // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 2(630). – С. 21-26 [Moiseeva (Zaitseva) E.G., Synthesis and Investigation of Nickel–Aluminum Oxide Catalysts on a Carbon Support / E.G. Moiseeva, A.S. Il'menskii, K.A. Mishagin, S.M. Petrov, A.I. Lakhova, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V. 58, – №. 2. – P. 283-288].

192. Baibekova L. R. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L. R. Baibekova, S. M. Petrov, I. I. Mukhamatdinov, M. A. Burnina // International Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 11. – №. 5. – P. 593-599.

193. Козуб Д. А. Синтез фторполимера и модифицирование вязкой ткани в среде сверхкритического диоксида углерода / Д. А. Козуб, Л. В.

- Редина, П. С. Казарян, А. И. Стаханов // Редакционная коллегия. – 2020. – С. 71.
194. Marcus, Y. Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses / Y. Marcus // John Wiley & Sons. – 2012. – P. 218.
195. Гумеров, Ф. М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф. М. Гумеров // Казань, ФЭН. – 2000. – С. 320.
196. Morimoto, M. Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen / M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome, S. Sato, T. Takanohashi // The Journal of Supercritical Fluids. – 2010. – V. 55. – № 1. – P. 223-231.
197. Katritzky, A. R. Aquathermolysis: reactions of organic compounds with superheated water / A. R. Katritzky, S. M. Allin, M. Siskin // Accounts of Chemical Research. – 1996. – V. 29. – № 8. – P. 399-406.
198. Darr, J. A. New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids / J. A. Darr, M. Poliakoff // Chemical reviews. – 1999. – V. 99. – № 2. – P. 495-542.
199. Parthenidis, P. Wet and supercritical oxidation for landfill leachate treatment: A short review / P. Parthenidis, E. Evgenidou, D. Lambropoulou // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – V. 10. – № 3. – P. 107837.
200. Petrov, S. M. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis of raw ashalchin oil / S. M., Petrov, A. G. Safiulina, N. Y. Bashkirtseva, A. I. Lakhova, G. G. Islamova // Processes. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 256.
201. Petrov, S. M. Influence of rock-forming and catalytic additives on transformation of highly viscous heavy oil / S. M. Petrov, G. P. Kayukova, D. A. Ibragimova, Y. I. I. Abdelsalam // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 1. – P. 21-26.
202. Kayukova, G. P. Generation of Hydrocarbons by Hydrothermal Transformation of Organic Matter of Domanik Rocks / G. P. Kayukova, A. M.



- Kiyamova, A. N. Mikhailova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2016. – V. 52. – № 2. – P. 149-161.
203. Safiulina, A. G. Differential scanning calorimetry based peculiarities of self-organization of crystalline structures of heavy oil under hydrothermal treatment / A. G. Safiulina, M. Abaas, A. I. Lakhova, L. R. Baibekova, S. M. Petrov // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2018. – V. 18. – № 1.4. – P. 405-412.
204. Nosova, A. The transformation of high-viscosity oil of carbonate rock in the presence of CO [AcAc]<sub>3</sub> catalyst in a vapor-air medium / A. Nosova, S. Petrov, A. Safiulina, G. P. Kayukova, N. Bashkirceva // Petroleum Science and Technology. – 2018. – V. 36. – № 13. – P. 1001-1006.
205. Petrov, S. M. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water / S. M. Petrov, D. A. Ibragimova, A. G. Safiulina, B. T. Kalorazi, A. V. Vakhin, R. C. Okekwe, E. A. Karalin // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 159. – P. 497-505.
206. Safiulina, A. G. Differential scanning calorimetry based peculiarities of self-organization of crystalline structures of heavy oil under hydrothermal treatment / A. G. Safiulina, M. Abaas, A. I. Lakhova // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. – 2018. – V. 18. – P. 405-412.
207. Зайцева, Е. Г. Исследование каталитической активности модифицированных углеродных сорбентов / Е. Г. Зайцева, Р. И. Гилязов, Н. В. Котова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцевой // Научный журнал «Российское газовое общество» - 2024. – № 2(44). – С. 106-113.
208. Petrov, S. M. Investigation of the transformation of organic matter of carbonate deposits of the Semiluksky–Mendymsky horizon under hydrothermal conditions / S. M. Petrov, A. I. Lakhova, E. G. Moiseeva (Zaitseva), A. G. Safiulina // Petroleum. – 2024. – V. 10. – № 2. – P. 216-223.
209. Nosova, A. The transformation of high-viscosity oil of carbonate rock in the presence of CO[AcAc]<sub>3</sub> catalyst in a vapor-air medium / A. Nosova, A. Safiulina,

N. Bashkirceva // Petroleum Science and Technology. – 2018. – V. 36. – № 13. – P. 1001-1006.

210. Foss, L. E. Change in the hydrocarbon and component compositions of heavy crude ashalchinsk oil upon catalytic aquathermolysis / L. E. Foss, G. P. Kayukova, B. P. Tumanyan, N. N. Petrukhina, V. F. Nikolaev, G. V. Romanov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2017. – V. 53. – P. 173-180.

211. Kayukova, G. P. Prospects of production of viscosity materials based on goudron of heavy oils of perm deposits using microwave radiation / G. P. Kayukova, R. F. Sirayev, S. M. Petrov // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – V. 10. – № 21. – P. 42696-42700.

212. Ryabov, E. A. Spherical part of ball end mill with constant tool cutting edge inclination / E. A. Ryabov, S. M. Petrov, V. B. Stupko // International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development. – 2018. – V. 8. – № S8. – P. 450-457.

213. Моисеева (Зайцева), Е. Г. Синтез и исследование алюмоникелевого катализатора на углеродном носителе / Е. Г. Моисеева (Зайцева), А. С. Ильменский, А. И. Лахова // 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2022»: тезисы докладов 76-ой Международной молодежной научной конференции, Москва, 25–29 апреля 2022 года. Том 2. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, – 2022. – С. 90-91.

214. Khramov, A. A. Methods of Conversion of Residual Product of Combined Thermo-and Hydrocracking of Heavy Resid / A. A. Khramov, M. R. Idrisov, V. V. Presnyakov, R. A. Shigabutdinov, R. N. Akhunov, M. A. Novikov, A. K. Shigabutdinov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 17-21.

215. Ismagilov, Z. R. Developing additives based on Russian coal for the thermal hydrocracking of heavy tar. 1. Coal petrography, complex and elemental analysis / Z. R. Ismagilov, A. K. Shigabutdinov, V. V. Presnyakov, M. R. Idrisov, A. A.

- Khramov, A. S. Urazaykin, N. I. Federova // *Coke and Chemistry*. – 2023. – V. 66. – № 7. – P. 341-346.
216. Idrisov, M. R. Experience of Production of Bitumen Products from Residues of Combined Heavy Resid Hydrocracking Plant of TAIF-NK JSC / M. R. Idrisov, V. V. Presnyakov, R. N. Akhunov, M. A. Novikov, A. A. Khramov, A. K. Shigabutdinov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2023. – V. 59. – № 1. – P. 11-16.
217. Lababidi, H. M. S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils / H. M. S. Lababidi, H. M. Sabti, F. S. AlHumaidan // *Fuel*. – 2014. – V. 117. – P. 59-67.
218. Gray, M. R. From Asphaltenes and Coals to Carbons: Interpreting the Transition from X-ray Scattering to Crystalline Diffraction / M. R. Gray // *Energy & Fuels*. – 2024. – V. 38. – №. 13. – P. 11391-11402.
219. Zaitseva, E. G. Activation of carbon sorbents used in the hydrocracking process of vacuum oil distillation residue / E. G. Zaitseva, A. G. Safiulina, S. M. Petrov // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2024. – V. 33. – P. 315e327.
220. Наметкин, С. С. Химия нефти. / С. С. Наметкин // *Акад. наук СССР*. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР. – 1955.
221. Угву, Ч. Модификация катализаторов для переработки тяжелой нефти / Ч. Угву, Е. Г. Моисеева, А. И Лахова, С. М. Петров, А. Б. Абдуллахи, Н. Д. Джефтах // *Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса: Материалы XV научно-практ. конф., Итогового заседания техн. платформы и I Научной школы молодых ученых, 24–25 ноября 2022 года*. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2023. – С. 75.
222. Lakhova, A. I. Influence of Hydrothermal Fluids on Composition of Heavy Oils / A. I. Lakhova, S. M. Petrov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 58. – №. 2. – P. 297-301.
223. Eletsii, P. M. Heavy oil upgrading in the presence of water / P. M. Eletsii, G. A. Sosnin, O. O. Zaikina, R. G. Kukushkin, V. Yakovlev //

Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2017. – V. 10. – № 4. – P. 545-572.

224. Зайцева, Е. Г. Исследование удельной поверхности и порового пространства катализатора на углеродном носителе для глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья / Е. Г. Зайцева, С. М. Петров // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов участников XIX Межд. форума-конкурса студентов и молодых ученых, 21–27 мая / Том 1. - Санкт-Петербургский горный университет, 2023. – С. 156-158.

225. Моисеева (Зайцева), Е. Г. Синтез и исследование алюмоникелевого катализатора на углеродном носителе для переработки высоковязких нефтей / Е. Г. Моисеева (Зайцева), А. С. Ильменский, А. И. Лахова // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, СПб, 15–21 мая, Том 1.: Санкт-Петербургский горный университет. – 2022. – С. 262-264.

226. Храмов, А. А. Способ переработки остаточного продукта комбинированного термо-и гидрокрекинга гудрона в спекающую добавку / А. А. Храмов, М. Р. Идрисов, В. В. Пресняков, Р. А. Шигабутдинов, Р. Н. Ахунов, А. А. Коновнин, А. К. Шигабутдинов. – 2022.

227. Моисеева (Зайцева), Е.Г. Конверсия сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии активного угля и сверхкритического водного флюида / Е.Г. Моисеева (Зайцева), А.И. Лахова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – № 5(627) – С. 14-19 [Moiseeva (Zaitseva), E.G. Conversion of High-Viscosity Oil of Ashalchinsk Deposit in the Presence of Activated Carbon and Supercritical Aqueous Fluid / E.G. Moiseeva (Zaitseva), A.I. Lakhova, S.M. Petrov, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021.– V. 57. – P. 746-752].

228. Petrov, S. M. High-quality asphalt binders produced by deasphalting of natural bitumen / S. M. Petrov, G. P. Kayukova, I. N. Goncharova // 18th

International Multidisciplinary Scientific GeoConference. – 2018. –V. 18. – P. 455-460.

229. Лахова, А. И. Гидротермальное превращение углеводородного флюида Ашальчинского месторождения вблизи сверхкритической точки воды / А. И. Лахова, С. М. Петров, Е. Г. Моисеева (Зайцева), В. С. Балицкий, И. Н. Плотникова, Е. Д. Балицкая // Новые вызовы фундаментальной и прикладной геологии нефти и газа - XXI век : Материалы Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых, посвященной 150-летию академика АН СССР И.М. Губкина и 110-летию академика АН СССР и РАН А.А. Трофимука, Новосибирск, 14–15 сентября 2021 года. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2021. – С. 126-129.

230. Моисеева (Зайцева), Е. Г. Конверсия тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии активного угля и сверхкритического водного флюида / Е. Г. Моисеева (Зайцева), А. И. Лахова, С. М. Петров // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXIII Международной научно-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, Томск, 16–19 мая 2022 года. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 72-73.

231. Ebrahimi, S. Study on thermal cracking behavior of petroleum residue / S. Ebrahimi, J. S. Moghaddas, M. K. R. Aghjeh // Fuel. – 2008. – V. 87. – № 8-9. – P. 1623-1627.

232. Бекешев, М. М. Крекинг парафинистого мазута на катализаторах из природных алюмосиликатов / М. М. Бекешев, Р. Х. Ибрашева, И. В. Цветкова // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – № 2. – С. 57-63.

233. Моисеева (Зайцева), Е.Г. Синтез и исследование никель-алюминиевого катализатора для переработки тяжелого нефтяного остатка / Е.Г. Моисеева (Зайцева), Р.Р. Максумова, С.М. Петров, А.Г. Сафиулина // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1(635). – С. 25-28 [Moiseeva

(Zaitseva), E.G., Synthesis and Investigation of Nickel–Aluminum Catalyst for Treatment of Heavy Oil Residue / E.G. Moiseeva (Zaitseva), R.R. Maksumova, S.M. Petrov, A.G. Safiulina // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – V. 59. – №. 1. – P. 28-32].

234. Аглиуллина, И. Д. Исследование Zn-Fe-О смешанных оксидов и их каталитической активности при облагораживании тяжелой нефти в сверхкритическом водном флюиде / И. Д. Аглиуллина, Е. Г. Зайцева, С. М. Петров // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 8. – С. 52-57.

235. Зайцева, Е.Г. Модификация и исследование каталитической активности угольной добавки процесса Veba Combi Cracking (VCC) / Е.Г. Зайцева, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Химия и технология топлив и масел. – 2024. – Т. 643. – № 3. – С. 15-22 [Zaitseva, E.G. Modification and Investigation Catalytic Activity of Coal Additive of Veba Combi Cracking (VCC) / S.M. Petrov, N.Y. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – V. 60. – № 3 – P. 374-382].

236. Аглиуллина, И. Д. Использование гидрокрекинга при переработке сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения / И. Д. Аглиуллина, М. Ю. Антонова, Е. Г. Зайцева, С. М. Петров, Г. П. Каюкова, Н. Ю. Башкирцева // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 6. – С. 23-29.

237. Zaitseva, E. G. Cracking of resinous-asphaltene extra-heavy oil compounds on the highly developed surface of a coal additive / E. G. Zaitseva, R. I. Gilyazev, Ya. V. Onishchenko, A. V. Vakhin, S. M. Petrov, N. Yu. Bashkirtseva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2024. – V. 60. – № 3. – P. 551-558.

238. Tajik, A. Sunflower oil as renewable biomass source to develop highly effective oil-soluble catalysts for in-situ combustion of heavy oil / A. Tajik, A. Farhadian, M. A. Khelkhal // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 453. – P. 139813.

239. Угву, Ч. Модификация угольных добавок для процесса VCC / Ч. Угву, Е. Г. Моисеева (Зайцева), А. И. Лахова // Актуальные проблемы

недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, СПб, 15–21 мая, Том 1. – Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 306-308.

240. Моисеева (Зайцева), Е. Г. Синтез и исследование Al-Ni катализатора для переработки тяжелого нефтяного остатка / Е. Г. Моисеева (Зайцева), С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева // Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков: сборник материалов Международной научно-практ. конф., Казань, 10–11 ноября 2022 года. – Казань: Издательство «Фэн» Академии наук Республики Татарстан, 2022. – С. 85-89.

241. Chinedu, U. Modification of catalysts for heavy oil processing / U. Chinedu, E. Moiseeva (Zaitseva), S. Petrov // Нефтегазовые горизонты: тезисы докладов четырнадцатого Международного молодежного научно-практ. конгресса, Москва, 30 ноября – 2 декабря 2022 года. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2022. – Р. 194-195.

242. Патент RU № 2826743, 16.09.2024 - Способ переработки тяжелой нефти или гудрона // Н. Ю. Башкирцева, С. М. Петров, Е. Г. Зайцева.