

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

И.С. Докучаев, Н.М. Максимов, В.А. Тыщенко

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100
E-mail: e2.71@mail.ru, maximovnm@mail.ru, vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

В данной работе представлены результаты исследования процесса термического крекинга вакуумного дистиллята в присутствии высокодисперсного суспендированного катализатора, проявляющего активность в направлении реакций межмолекулярного переноса водорода, тем самым, создавая более благоприятное для термодеструктивной переработки сырье усредненного фракционного состава. В качестве катализатора использовался отработанный регенерированный катализатор гидроочистки на основе оксидов кобальта, молибдена и алюминия, как дешевый материал для обеспечения минимальных эксплуатационных затрат на организацию процесса термического крекинга в присутствии катализатора. Процесс проведен в лабораторных условиях в автоклаве. Определены физико-химические характеристики используемого отработанного катализатора гидроочистки. Определен выход узких фракций при различных температурах ведения процесса и проведено сравнение данных показателей с аналогичными показателями термического крекинга того же исследуемого сырья, сделаны выводы о более высоком выходе светлых фракций в изучаемом процессе, относительно термического крекинга. Определены физико-химические свойства узких фракций, а именно: йодные числа, плотности бензиновых и дизельных фракций, а также содержание серы в полученных фракциях. Определена кинематическая вязкость и рассчитан цетановый индекс для полученных дизельных фракций. Все определенные показатели качества продуктов сравнены с соответствующими стандартами качества, из сравнения сделаны выводы. Выявлена оптимальная температура ведения процесса термического крекинга в присутствии высокодисперсного суспендированного катализатора. Сделаны выводы о перспективе промышленного использования отработанного катализатора гидроочистки в термодеструктивных процессах переработки вакуумных фракций и тяжелых нефтяных остатков. Организация данного процесса возможна при незначительной реконструкции действующих установок висбрекинга.

Ключевые слова: крекинг, нефтяные остатки, суспендированный катализатор, отработанный катализатор гидроочистки, перенос водорода, висбрекинг

INVESTIGATION OF THE THERMAL CRACKING PROCESS IN THE PRESENCE OF A REGENERATED SPENT HYDROTREATING CATALYST

I.S. Dokuchaev, N.M. Maximov, V.A. Tyshchenko

Chair of «Chemical technology of oil and gas processing», Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya Str., 244, Samara, Russian Federation, 443100
E-mail: e2.71@mail.ru, maximovnm@mail.ru, vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

This paper presents the results of the investigate of the process of thermal cracking of vacuum distillate in the presence of a highly dispersed suspended catalyst that is active in the direction of intermolecular hydrogen transfer reactions, thereby creating a more favorable for thermodestructive processing of raw materials of an average fractional composition. A spent regenerated

hydrotreating catalyst based on cobalt, molybdenum and aluminum oxides was used as a catalyst, as a cheap material to ensure minimal operating costs for organizing the thermal cracking process in the presence of a catalyst. The process was carried out in laboratory conditions in an autoclave. The physicochemical characteristics of the spent hydrotreating catalyst used have been determined. The yield of narrow fractions at different temperatures of the process was determined and these indicators were compared with similar indicators of thermal cracking of the same raw material under study, conclusions were drawn about a higher yield of light fractions in the process under study, relative to thermal cracking. The physicochemical properties of the narrow fractions were determined, namely: iodine numbers, densities of gasoline and diesel fractions, as well as the sulfur content in the resulting fractions. The kinematic viscosity was determined and the cetane index for the obtained diesel fractions was calculated. All certain indicators of the quality of products are compared with the relevant quality standards, conclusions are drawn from the comparison. The optimal temperature of the thermal cracking process in the presence of a highly dispersed suspended catalyst has been revealed. Conclusions are drawn about the prospect of industrial use of the spent hydrotreating catalyst in thermodestructive processes of processing vacuum fractions and heavy oil residues. The organization of this process is possible with a minor reconstruction of existing visbreaking installations.

Key words: cracking, oil residues, suspended catalyst, spent hydrotreating catalyst, hydrogen transfer, visbreaking

Для цитирования:

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование процесса термического крекинга в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 57–65

For citation:

Dokuchaev I.S., Maximov N.M., Tyshchenko V.A. Investigation of the thermal cracking process in the presence of a regenerated spent hydrotreating catalyst. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 57–65

ВВЕДЕНИЕ

На данный момент в мире широко применяется такой природный ресурс как нефть в качестве сырья процессов производства моторного топлива, смазочных масел, продуктов нефтехимического синтеза и других продуктов переработки.

Доля тяжелой нефти, которая требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат для глубокой переработки, постепенно увеличивается за счет высокого потребления легкой и ввода в эксплуатацию новых газонефтяных месторождений [1].

Также стоит отметить, что в России на данный момент средний показатель глубины переработки нефти на НПЗ ниже, чем в США и странах Западной Европы из-за недостатка установок деструктивной переработки нефтяных остатков [2].

При производстве котельного топлива в процессе висбрекинга для обеспечения необходимых показателей вязкости возникает необходимость разбавления тяжелых остатков дизельными фракциями, что ведет к уменьшению количества получаемого ДТ и, следовательно, снижается доход нефтеперерабатывающих заводов из-за разницы цены на дизельное и котельное топливо.

С каждым годом все более актуальным направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности становится разработка эффективных и дешевых способов переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков, относительно применяемых в РФ процессов для производства светлых нефтепродуктов – гидрокрекинга, каталитического крекинга и замедленного коксования [3].

Перспективным является процесс термического крекинга в присутствии суспендированного катализатора, который должен обеспечивать высокий выход светлых продуктов необходимого качества для внедрения в технологическую схему нефтеперерабатывающего завода, а также быть достаточно дешевым и иметь большую сырьевую базу [4].

В разработке находятся процессы термического крекинга с суспендированным слоем катализатора, в которых используется в качестве катализатора маслорастворимые катализаторы, содержащие MoS_2 [5-7], в чистом виде или пропитанный ZrO_2 макромезопористый красный шлам [8-9], модифицированный трифенилсиланом бета-цеолит [10], маслорастворимый марганцевый катализатор [11], нанопористые цеолиты (Na-ZSM-5, Na-Y,

H-SAPO-34 и ALMCM-41) [12], железомарганцевые конкреции [3-4]. Также стоит отметить технологии парового каталитического крекинга [13-14], процесса с предварительным озонированием [15].

Рассмотренные промышленные и экспериментальные процессы крекинга тяжелых нефтяных остатков проводятся при температурах 410-500 °С, давлении 2-16 МПа.

При создании новой технологии по переработке тяжелого нефтяного сырья необходимо использовать умеренно высокое давление и температуру, ведь среди некоторых из рассмотренных разработок не применяются жесткие технологические параметры, что доказывает возможность реализации данной цели.

Главной задачей при разработке термодеструктивного процесса с суспендированным слоем активного вещества является подбор оптимального катализатора процесса.

Вакуумные погоны характеризуются низким соотношением Н/С, выходы светлых продуктов при переработке данного сырья можно увеличить применением катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в реакциях переноса водорода. Данный тип катализаторов способен перераспределять водород между молекулами сырья, тем самым образуя более благоприятное для переработки в процессе термического крекинга сырье усредненного состава, имеющее меньшее содержание полициклических ароматических углеводородов [16].

Перспективным типом катализатора для изучения, исходя из обзора литературных данных, являются молибденсодержащие образцы. Катализатор данного состава способствует переносу водорода, и тем самым подавляет коксообразование при увеличении выхода светлых нефтепродуктов.

В промышленности молибденсодержащие катализаторы широко применяются в процессе гидроочистки нефтяных фракций. Катализаторы гидроочистки дезактивируются из-за накопления каталитических ядов в виде металлов на своей поверхности, а также спекания. Для обеспечения работы катализаторов их необходимо подвергать регенерации ограниченное количество циклов, а когда регенерация не обеспечивает получение на выходе катализатора, способного продолжать работу по гидрооблагораживанию нефтяных фракций на заявленном уровне качества, то катализатор становится отходом производства [17].

На данный момент можно выделить несколько путей переработки отработанного катализатора: извлечение металлов из катализатора методами гидрометаллургии [17-18], пирометаллургии

[19] и биогидрометаллургии [20], использование в качестве сырья для создания новых продуктов, синтезе новых катализаторов гидроочистки [21], а также возможна засыпка земель отработанным катализатором после извлечения максимальной выгоды [22].

Данные способы переработки отработанных катализаторов требуют значительных затрат, поэтому использование отработанного катализатора гидроочистки после его регенерации в процессе термического крекинга в присутствии катализатора при условии достижения необходимого результата проведения процесса может быть более рентабельным. Такой катализатор является дешевым и имеет большую сырьевую базу.

Исследуемый процесс термического крекинга в присутствии отработанного регенерированного катализатора гидроочистки сочетает в себе крекинг углеводородного сырья по свободно-радикальному механизму и каталитический процесс перераспределения водорода между молекулами сырья, который способствует получению более склонных к крекингу молекул.

Цель работы – изучение влияния регенерированного отработанного катализатора гидроочистки и технологических условий на результаты процесса термического крекинга в присутствии катализатора, изучение физико-химических свойств продуктов, рассмотрение перспектив промышленного использования данного катализатора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в автоклаве под давлением водорода с использованием в качестве сырья вакуумного газойля массой 270 г. Аллюмокобальтмолибденовый отработанный катализатор гидроочистки предварительно измельчался в ступке до порошка с размером частиц 5-100 мкм и прокаливался ступенчато при температурах до 200 °С (скорость нагрева 5 °С/мин, выдержка 30 мин) и 470 °С (скорость нагрева 2 °С /мин, выдержка 360 мин).

Условия проведения процесса представлены в табл. 1.

Принципиальная технологическая схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

Для прокаленного катализатора с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям согласно методике ASTM D-4249 определен химический состав.

Пористая структура катализатора определена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции

азота при температуре 77 К на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb – 1. Расчет удельной площади поверхности образца проведен по уравнению Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) при относительном давлении $p/p_0 = 0,2$. Распределение пор по размерам получено по десорбционной ветви изотермы с использованием модели ВЈН.

Таблица 1

Условия проведения экспериментов

Показатель	Значение
Температура процесса, °С	450; 460; 470
Исходное давление водорода, МПа	1,6
Время контакта, мин	30
Содержание катализатора, % масс.	0,1

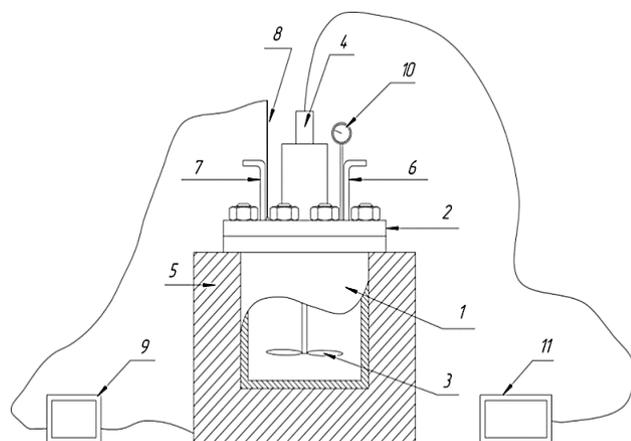


Рис. 1. Принципиальная схема автоклава

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

Кислотность катализатора определялась количеством десорбируемого аммиака. Анализ проведен методом термопрограммируемой десорбции аммиака на приборе Thermo TPDRO-1100. Сушка катализатора производилась при 120 °С в течение 3 ч, далее в приборе происходило восстановление катализатора смесью водорода (5 %) в азоте при 440 °С в течение 30 мин с расходом 50 мл/мин. Адсорбция проводилась смесью аммиака (10 %) в гелии при 120 °С в течении 1,5 ч с расходом газа 30 мл/мин, десорбция проводилась в токе гелия с расходом 30 мл/мин при нагреве до 600 °С с выдержкой на максимальной температуре 30 мин.

В результате проведения процесса термического крекинга в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки получен катализат, который выгружен из автоклава при температуре 35 °С.

Количественное определение содержания серы в сырье и катализатах, а также в полученных узких фракциях проводилось с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям, в качестве газа для анализа использовался гелий.

Разгонка катализаторов процесса производилась по ГОСТ 2177-99. Плотности сырья и полученных фракций определялись пикнометрическим способом согласно ГОСТ 31992.1-2012, вязкость определялась согласно ГОСТ 33-2000, йодные числа бензиновых и дизельных фракций определены по ГОСТ 2070-82, цетановые индексы дизельных фракций рассчитаны по ГОСТ 27768.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные физико-химические характеристики сырья представлены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические характеристики сырья

Показатель	Значение
Температуры пределов выкипания, °С	350-520
Плотность, ρ_4^{20}	0,9145
Кинематическая вязкость ν_{50} , мм ² /с	72,0
Содержание серы, % масс.	1,447

Как следует из представленных данных, вакуумный газойль представлял собой типичную высококипящую фракцию.

Применяемый отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки содержит 4,31 % масс. СоО и 20,52 % масс. МоО₃. Характеристика пористой структуры образца катализатора представлена в табл. 3.

Таблица 3

Пористая структура регенерированного катализатора гидроочистки

Показатель	Значение
Площадь поверхности, м ² /г	182,7
Объем пор, см ³ /г	0,597
Эффективный радиус пор, Å	42,89

Отработанный катализатор имеет типичную пористую структуру, с несколько сниженными значениями по площади поверхности и объему пор, что может быть обусловлено термическим воздействием, оказываемым как в процессе эксплуатации катализатора, так и в процессе регенерации [23].

Кислотность катализатора, характеризующаяся количеством десорбируемого аммиака, по результатам ТПД составила 802 мкмоль NH₃/г.

Полученные катализаты проведенных процессов при различных температурах подвергались разгонке с получением фр. нк-180 °С, фр. 180-350 °С и фр. 350-кк. В табл. 4 представлено сравнение материальных балансов термического крекинга при давлении 0,1 МПа и исследуемого термического крекинга в присутствии катализатора и водорода. Условия проведения процесса отличаются только наличием катализатора и давлением водорода.

Таблица 4

Сравнение материального баланса процессов термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора при различных температурах процесса

Статья баланса	Выход, % масс.					
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, °С		
	450	460	470	450	460	470
Приход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
фр. нк-180 °С	7,1	14,6	12,5	6,8	15,1	20,2
фр. 180-350 °С	33,6	32,3	30,6	38,4	39,4	33,7
фр. 350-кк	52,0	40,9	32,8	47,5	33,7	21,2
Кокс + потери	6,8	11,7	23,6	6,8	11,3	24,4
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Как следует из данных таблицы, при рассмотрении результатов выхода фракций, полученных при термическом крекинге в присутствии катализатора, можно заметить, что выход фракции нк-180 °С повышается при переходе от температуры 450 °С к температуре 470 °С, выход дизельных фракций изменяется экстремально, максимум выхода лежит в области температуры 460 °С, выход фракции 350-кк уменьшается при переходе от температуры 450 °С к температуре 470 °С.

Сравнив результаты термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора при соответствующих температурах, можно сделать вывод о более низких выходах фракций 350-кк при сопоставимом выходе газа и кокса в процессе термического крекинга в присутствии катализатора во всем интервале температур, что свидетельствует о большей степени превращения сырья в исследуемом процессе.

Значение выхода светлых нефтепродуктов рассчитано для каждого из экспериментов исследуемого процесса и представлено на рис. 2.

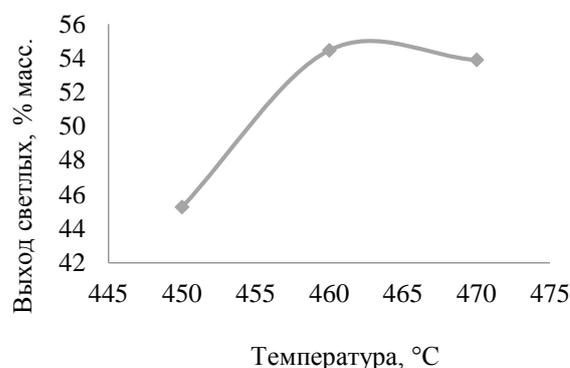


Рис. 2. График зависимости выхода светлых нефтепродуктов от температуры процесса термического крекинга в присутствии катализатора

Как видно из данного графика, наибольший выход светлых наблюдается при температурах процесса 460-463 °С. По-видимому, это обусловлено ростом скорости реакций крекинга во всем интервале температур и их консекутивным характером [24].

Для бензиновых фракций определены плотности, йодные числа и содержание серы в каж-

дом из образцов. Определенные физико-химические свойства бензиновых фракций сравнены с показателями качества товарного автобензина по ГОСТ 32513-2013 и представлены в табл. 5.

Как следует из сравнения значений плотности полученных бензиновых фракций и товарного

бензина, значения плотности близки к верхнему пределу значений товарного бензина, однако следует отметить, что в условиях НПЗ данным бензиновым фракциям предстоит еще несколько переделов: гидроочистка и, по-видимому, риформинг, либо селективная гидроочистка.

Таблица 5

Физико-химические свойства бензиновых фракций, полученных при различных температурах исследуемого процесса и товарного бензина по ГОСТ 32513-2013

Показатель	Образец бензина			
	Фракция нк-180 °С термического крекинга в присутствии катализатора, °С			Товарный бензин по ГОСТ 32513-2013
	450	460	470	
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,785	0,781	0,789	0,725-0,780
Содержание серы, ppm	4095	3417	4266	10
Йодное число, г I /100 г	13,9	12,7	12,2	-

Таблица 6

Сравнение физико-химических свойств дизельных фракций, полученных при различных температурах исследуемого процесса, с показателями качества товарного нефтепродукта

Показатель	Образец дизеля			
	Фракция 180-350 °С термического крекинга в присутствии катализатора, °С			Товарное дизельное топливо по ГОСТ 32511-2013 и ТУ 38.401-58-110-94*
	450	460	470	
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,889	0,898	0,888	0,820-0,845
Кинематическая вязкость ν_{20} , мм ² /с	4,06	4,26	3,75	2,0-6,0
Содержание серы, ppm	14135	14830	12350	10
Йодное число, г I /100 г	9,8	6,3	7,4	-
Цетановый индекс	44	38	38	Не менее 53*

Содержание серы в бензиновых фракциях относительно низко, однако наиболее вероятно, что данные соединения представлены наиболее устойчивыми соединениями т.н. «остаточной» серы, например, производными тиофена [25]. Сравнение содержания серы в бензине с содержанием серы в исходном сырье показывает, что в среднем 27,13 % масс. серы переходит в состав бензина, что ниже, чем в процессе каталитического крекинга.

По значениям йодных чисел полученных бензиновых фракций, можно сделать вывод о приемлемом результате, принимая в сравнение анало-

гичные показатели бензинов термического крекинга вакуумных фракций, которые характеризуются йодным числом до 50 единиц [26].

Таким образом, в исследуемом процессе возможно получать бензин с умеренным содержанием серы и непредельных углеводородов, который, однако, требует дополнительного процесса селективной гидроочистки или процесса гидроочистки и риформинга до вовлечения в качестве компонента в товарный продукт.

Для дизельных фракций определены значения плотности, кинематической вязкости при 20 °С, цетанового индекса, а также содержание серы для каждого из образцов.

В табл. 6 представлено сравнение физико-химических свойств полученных дизельных фракций с показателями качества по ГОСТ32511-2013 и ТУ 38.401-58-110-94.

Плотность полученных дизельных фракций существенно превышает значения для товарного дизельного топлива, следовательно, дизельные фракции могут использоваться в качестве компонента товарного дизельного топлива только после проведения глубокой гидроочистки. Вязкость полученных дизельных фракций полностью соответствует нормам ГОСТ 32511-2013. Содержание серы в полученных дизельных фракциях выше допустимого, что объясняется высоким содержанием серы в сырье. Значения йодных чисел полученных фракций сопоставимо, например, соответствующими показателями легкого газойля каталитического крекинга установки Г-43-102 [27]. Цетановый индекс ниже норм, установленных ТУ 38.401-58-110-94, что может компенсироваться добавлением цетаноповышающих присадок. Таким образом, все полученные дизельные фракции необходимо подвергать глубокой гидроочистке.

Выход и физико-химические показатели отдельных фракций процесса термического крекинга в присутствии катализатора указывают на оптимальную температуру процесса – 460 °С. При данных условиях обеспечивается наибольший выход светлых. При большей и меньшей температуре процесса увеличивается выход крекинг-остатка за счет коксообразования и меньшей степени превращения сырья соответственно. Повышенное давление водорода 1,6 МПа необходимо для осуществления переноса водорода, способствующего созданию более благоприятных условий для крекинга, а также возможности гидрирования олефиновых, диеновых и ароматических углеводородов [24]. Анализ качества полученных продуктов позволяет заключить, что развитие процесса термического крекинга в присутствии катализатора перспективно в плане сокращения капитальных и эксплуатационных затрат на переработку тяжелых видов нефтяного сырья. В промышленности процесс термиче-

ского крекинга в присутствии катализатора можно проводить на установке висбрекинга после ввода в ее технологическую схему емкости создания суспензии катализатора [4].

ВЫВОДЫ

При оптимальных условиях процесса термического крекинга в присутствии катализатора получен выход 54,5 % масс. светлых нефтепродуктов с преобладанием дизельной фракции (39,4 % масс.) При сравнении с термическим крекингом в аналогичных условиях прирост светлых составил 7,6 % масс. Учитывая то, что изменения технологии классического термического процесса минимальны, данный результат является значительным.

Бензиновая фракция нк-180 °С, полученная в результате исследуемого процесса, требует селективной гидроочистки или гидроочистки и повышения октанового числа на установке каталитического риформинга для получения высокооктанового компонента товарного автобензина.

Дизельная фракция 180-350 °С требует гидрооблагораживания для понижения содержания серы и олефиновых углеводородов, а также некоторого снижения плотности и увеличения цетанового числа. Увеличение значения цетанового числа возможно так же при добавлении цетаноповышающей присадки. Данная фракция может входить в состав смесового сырья процессов гидрооблагораживания дизельных фракций для получения компонентов товарного дизельного топлива.

Все продукты исследуемого процесса, исходя из анализа физико-химических свойств отдельных фракций, могут быть вовлечены в переработку, что позволяет сделать вывод о возможной перспективе использования регенерированного катализатора гидроочистки в промышленных термодеструктивных процессах переработки вакуумного газойля и тяжелых нефтяных остатков.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии. Нефтехимия. 2011. № 1. С. 3-16. DOI: 10.1134/S0965544111010063.
2. Рябов В.А. О кризисных проблемах в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Нефть и газ Сибири. 2019. № 1. С. 38-41.
3. Коптенармусов В.Б., Катков А.Л., Малов Е.И., Пимерзин А.А., Занозина И.И., Цветков В.С. Крекинг вакуумных

REFERENCES

1. Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: a new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (a review). Petroleum chemistry. 2011. N 1. P. 3-16. DOI: 10.1134/S0965544111010063. (in Russian).
2. Ryabov V.A. About the crisis problems in the oil refining and petrochemical industry. Oil and gas of Siberia. 2019. N 1. P. 38-41. (in Russian).
3. Koptenarmusov V.B., Katkov A.L., Maslov E.I., Pimerzin A.A., Zanozina I.I., Tsvetkov V.S. Cracking of vacuum pods

- погонов в режиме каталитического низкотемпературного термокрекинга в присутствии катализатора КМК-10. Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 1. С. 20-25.
4. *Koptenarmusov V.B., Katkov A.L., Maslov E.I., Pimerzin A.A., Zanozina I.I., Tsvetkov V.S.* Эффективность применения технологии низкотемпературного каталитического термокрекинга нефтяных остатков (НКТ) на действующих установках висбрекинга. Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 4. С. 8-10.
 5. *Liu Bin, Zhao Kedi, Chai Yongming, Li Yanpeng, Liu Di, Liu Yunqi, Liu Chenguang.* Slurry phase hydrocracking of vacuum residue in the presence of presulfided oil-soluble MoS₂ catalyst. *Fuel*. 2019. N 246. P. 133-140. DOI:10.1016/j.fuel.2019.02.114.
 6. *Kim Sung-Ho, Kim Ki-Duk, Lee Yong-Kul.* Effects of dispersed MoS₂ catalysts and reaction conditions on slurry phase hydrocracking of vacuum residue. *Journal of Catalysis*. 2017. N 347. P. 127-137. DOI:10.1016/j.jcat.2016.11.015.
 7. *Sanfilippo D.* Bottom of the Barrel Technology Within Refining Extracting Additional Value from Oil Feedstocks Using EST Technology. WTG Webinar Connected from San Donato Milanese. Italy. 2009.
 8. *Chinh Nguyen-Huy, Hyukmin Kweon, Hanna Kim, Do Kyoung Kim, Do-Woan Kim, Seung Hoon Oh, Eun Woo Shin.* Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2012. N 447. P. 186-192. DOI:10.1016/j.apcata.2012.09.043.
 9. *Nguyen-Huy Chinh, Shin Eun Woo.* Amelioration of catalytic activity in steam catalytic cracking of vacuum residue with ZrO₂-impregnated macro-mesoporous red mud. *Fuel*. 2016. N 179. P. 17 -24. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.062.
 10. *Khalil Umer, Muraza Oki, Kondoh Hisaki, Watanabe Gaku, Nakasaka Yuta, Al-Amer Adnan, Masuda Takao.* Robust surface-modified Beta zeolite for selective production of lighter fuels by steam-assisted catalytic cracking from heavy oil. *Fuel*. 2016. N 168. P. 61-67. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.085.
 11. *Castaneda L.C, Munoz J.A.D., Ancheyta J.* Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*. 2012. N 100. P. 110-127. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.022.
 12. *Fesharaki M.J., Ghashghaee M., Karimzadeh R.* Comparison of four nanoporous catalysts in thermocatalytic upgrading of vacuum residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. N 102. P. 97-102. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.009.
 13. *Kukushkin R.G., Eletsii P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Bulavchenko O.A., Yakovlev V.A.* Studying the Steam Cracking of Heavy Oil over Iron- and Molybdenum-Containing Dispersed Catalysts in a Flow-Type Reactor. *Catalysis in Industry*. 2018. N 10. P. 344-352. DOI: 10.1134/S2070050418040104.
 14. *Saiko A.V., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Yeletsky P.M., Gulyaeva Yu.K., Klimov O.V., Noskov A.S., Yakovlev V.A.* The use of dispersed catalysts in catalytic steam cracking of heavy oil. *Journal of Siberian Federal University Chemistry*. 2019. N 4. P. 562-572. DOI: 10.17516/1998-2836-0151.
 15. *Ngoc Thuy Nguyena, Ki Hyuk Kanga, Pill Won Seo, Narae Kanga, Duy Van Phama, Gyoo Tae Kima, Sunyoung Parka.* Hydrocracking of C₅-Deasphalted Oil: Effects of H₂ and Dispersed Catalysts. *Petroleum Chemistry*. 2021. N 2. P. 172-182. DOI: 10.1134/S0965544121020171.
 16. *Войцеховский Б.В., Корма А.* Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. Москва: Химия. 1990. 152 с.
 17. *Imam D.M., El-Nadi Y.A.* Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprilylammonium hydroxide. *Hydrometallurgy*. 2018. N 180. P. 172-179. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.022

17. *Imam D.M., El-Nadi Y.A.* Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprilylammonium hydroxide. *Hydrometallurgy*. 2018. N 180. P. 172-179. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.022.
18. *Pagnanelli F., Ferella F., De Michelis I., Veglio F.* Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts. *Hydrometallurgy*. 2011. N 110. P. 67-72. DOI:10.1016/j.hydromet.2011.08.008.
19. *Jadhav, U.U., Hocheng, H.* A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012. N 54. P. 159-167.
20. *Jae-chun Lee, Banshi Dhar Pandey.* Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review. *Waste Management*. 2012. N 32. 3-18. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.08.010.
21. *Marafi M., Stanislaus A.* Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*. 2008. N 130. P. 421-428. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.098.
22. *Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S, Gokak D.T., Bhargava S.* Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. *Procedia Environmental Sciences*. 2016. N 35. P. 610-617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
23. *Алиев Р.Р.* Катализаторы и процессы переработки нефти. Москва. 2010. 389 с.
24. *Панченков Г.М.* Кинетика каталитических процессов. Москва: "Химия". 1969. 216 с.
25. *Носков А.С., Климов О.В., Надеина К.А., Перейма В.Ю.* Катализаторы и процессы селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга. Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 5. С. 40-46. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-5-40-46.
26. *Везиров Р.Р., Ларионов С.Л., Обухова С.А., Теляшев Э.Г., Имашев У.Б.* Окислительная каталитическая конверсия тяжелого нефтяного сырья. Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив». 1999. 132 с.
27. *Ботников А.А., Ефремов Н.И., Гудрин В.И., Ануфриев В.И.* Интенсификация работы установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/6. Нефтепереработка и нефтехимия. 1990. № 7. С. 5
18. *Pagnanelli F., Ferella F., De Michelis I., Veglio F.* Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts. *Hydrometallurgy*. 2011. N 110. P. 67-72. DOI:10.1016/j.hydromet.2011.08.008.
19. *Jadhav, U.U., Hocheng, H.* A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012. N 54. P. 159-167.
20. *Jae-chun Lee, Banshi Dhar Pandey.* Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review. *Waste Management*. 2012. N 32. 3-18. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.08.010.
21. *Marafi M., Stanislaus A.* Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*. 2008. N 130. P. 421-428. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.098.
22. *Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S, Gokak D.T., Bhargava S.* Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. *Procedia Environmental Sciences*. 2016. N 35. P. 610-617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
23. *Aliyev R.R.* Catalysts and oil refining processes. Moscow. 2010. 389 p. (in Russian).
24. *Panchenkov G.M.* Kinetics of catalytic processes. Moscow: "Chemistry". 1969. 216 p. (in Russian).
25. *Noskov A.S., Klimov O.V., Nadeina K.A., Pereima V.Yu.* Catalysts and processes of selective hydrotreating of gasoline by catalytic cracking. *Ecology and industry of Russia*. 2016. V. 20. N 5. P. 40-46. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-5-40-46. (in Russian).
26. *Vezirov R.R., Larionov S.L., Obukhova S.A., Telyashev E.G., Imashev U.B.* Oxidative catalytic conversion of heavy petroleum raw materials. Ufa: State Publishing House of scientific and technical literature "Reactiv". 1999. 132 p. (in Russian).
27. *Botnikov A.Ya., Efremov N.I., Gurin V.I., Anufriev V.I.* Intensification of the operation of the diesel fuel hydrotreating unit L-24/6. *Oil refining and petrochemistry*. 1990. N. 7. P. 5 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.11.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 27.12.2021