

ПРЕВРАЩЕНИЕ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ И НЕФТЯНЫХ ДОНОРОВ ВОДОРОДА

И.С. Докучаев, Н.М. Максимов, Э.Т. Шарипова, О.С. Ажищева, В.А. Тыщенко

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа», Самарский государственный технический университет, ул. Первомайская, 18, Самара, Российская Федерация, 443100

E-mail: e2.71@mail.ru, maximovnm@mail.ru, evelina21shar@gmail.com, azhishcheva05@mail.ru, vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

В данной работе представлены результаты исследования превращения гудрона в присутствии регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки и растворителей–доноров водорода. Предложенный для исследований образец катализатора является бифункциональным и способен инициировать реакции трансфера водорода, крекинга и изомеризации. Растворители–доноры водорода сочетают физическое и химическое действие для снижения коксообразования. Выполнен анализ физико-химических свойств образца катализатора, гудрона и используемых образцов растворителей. Эксперименты были проведены в условиях автоклава. В качестве критериев, определяющих эффективность процесса, были выбраны увеличение выхода светлых фракций и снижение выхода кокса. Выполнены исследования по оценке влияния газообразного водорода на результаты крекинга гудрона. Исследовано влияние растворителей–доноров водорода на систему. Проведены сравнительные исследования крекинга гудрона совместно с гидрированным легким газойлем каталитического крекинга и в присутствии соответствующего образца, который не подвергался гидрооблагораживанию. Выполнены исследования по оценке влияния фракционного состава растворителя–донора водорода на результаты процесса. Также проведены исследования по подбору наиболее эффективного содержания растворителя в системе. Представлены материальные балансы каждой серии исследований с расчетом прироста выхода светлых фракций и снижения выхода кокса относительно термического крекинга. Определены физико-химические свойства полученных узких фракций, такие как плотность, содержание серы, йодное число, коэффициент рефракции, кинематическая вязкость и содержание ароматических углеводородов у дизельных фракций, кинематическая вязкость крекинг–остатков. Выбран наиболее эффективный вариант проведения процесса. Сделаны выводы о перспективе внедрения исследуемого процесса в структуру нефтеперерабатывающих заводов.

Ключевые слова: крекинг, гудрон, тяжелые нефтяные остатки, суспендированный катализатор, отработанный катализатор гидроочистки, жидкие доноры водорода, легкий газойль каталитического крекинга

TRANSFORMATION OF VACUUM RESIDUE IN THE PRESENCE OF A REGENERATED HYDROTREATING CATALYST AND PETROLEUM HYDROGEN DONORS

I.S. Dokuchaev, N.M. Maximov, E.T. Sharipova, O.S. Azhishcheva, V.A. Tyshchenko

Chair of «Chemical technology of oil and gas processing», Samara State Technical University, Pervomayskaya Str., 18, Samara, 443100, Russian Federation

E-mail: e2.71@mail.ru, maximovnm@mail.ru, evelina21shar@gmail.com, azhishcheva05@mail.ru, vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

This paper presents the investigation results of the tar transformation in the presence of a regenerated spent aluminum-cobalt-molybdenum hydrotreating catalyst and hydrogen donor solvents. The catalyst sample proposed for research is bifunctional and capable of initiating hydrogen transfer, cracking, and isomerization reactions. Hydrogen donor solvents combine physical and

chemical action to reduce coke formation. An analysis of the physico-chemical properties of the catalyst sample, tar, and the solvent samples was performed. The experiments were carried out in an autoclave environment. An increase in the yield of light fractions and a decrease in coke yield were chosen as criteria determining the efficiency of the process. Investigations have been performed to evaluate the effect of hydrogen gas on the results of tar cracking. The effect of hydrogen donor solvents on the system is investigated. Comparative tests of tar cracking jointly with hydrogenated light gas oil from catalytic cracking and in the presence of an appropriate sample that has not been hydrotreated have been conducted. Tests have been performed to evaluate the effect of the fractional composition of the hydrogen donor solvent on the results of the process. Tests have also been conducted to select the most effective solvent content in the system. The material balances of each series of experiments are presented with the calculation of the increase in the yield of light fractions and the decrease in coke yield relative to thermal cracking. The physicochemical properties of the obtained narrow fractions, such as density, sulfur content, iodine number, refractive index, kinematic viscosity and aromatic hydrocarbon content of diesel fractions, and kinematic viscosity of cracking residues, were determined. The final most effective experimental procedure has been selected. Conclusions are drawn about the prospect of introducing the process into the structure of oil refineries.

Keywords: cracking, vacuum residue, heavy oil residues, suspended catalyst, spent hydrotreating catalyst, liquid hydrogen donors, light catalytic cracking gas oil

Для цитирования:

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Шарипова Э.Т., Ажищева О.С., Тыщенко В.А. Превращение гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и нефтяных доноров водорода. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 99–108. DOI: 10.6060/rcj.2025693.11.

For citation:

Dokuchaev I.S., Maximov N.M., Sharipova E.T., Azhishcheva O.S., Tyshchenko V.A. Transformation of vacuum residue in the presence of a regenerated hydrotreating catalyst and petroleum hydrogen donors. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 99–108. DOI: 10.6060/rcj.2025693.11.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности является постепенное снижение качества перерабатываемого сырья из-за истощения запасов легкой нефти. Возникает необходимость использовать сложную для переработки тяжелую нефть, запасы которой составляют значительные 60–70% от всей сырой нефти [1, 2].

Тяжелые нефтяные остатки характеризуются высокими значениями плотности и содержанием большого количества полициклических ароматических углеводородов и гетероорганических соединений, что усложняет их переработку из-за диффузионных ограничений и отравления катализаторов [3–5].

Известные процессы по переработке тяжелых нефтяных остатков имеют ряд недостатков, главным из которых, являются жесткие технологические условия, обусловленные высоким давлением газообразного водорода в системе, что ведет к высоким капитальным и эксплуатационным затратам и, как следствие, увеличению периода оку-

паемости потенциально вводимых в промышленность установок.

Актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является разработка эффективных энергоемких технологий по облагораживанию и переработке тяжелой нефти и нефтяных остатков [6–8].

Предложенная технология предусматривает использование в качестве катализатора процесса регенерированного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, способствующего протеканию реакций переноса водорода, которые отвечают за эффективность ингибирования реакций уплотнения в системе [9, 10]. Регенерированный катализатор после 2–3 циклов не способен обеспечивать необходимый уровень активности в процессе гидроочистки, однако может быть эффективен при переработке тяжелого нефтяного сырья [11]. Данный вариант использования отработанного катализатора гидроочистки может быть экономически более выгодным, относительно дорогих и сложных в реализации известных технологий гидро- и пирометаллургии и экономически нецеле-

сообразных вариантах по захоронению отработанных катализаторов на полигонах [12]. Таким образом также решается проблема утилизации отработанных катализаторов гидроочистки, которые относятся к 3 классу опасности [13].

В рамках исследуемого процесса предлагается исключение из каталитической системы газообразного водорода и замена его на альтернативный источник водорода в виде промышленной нефтяной фракции гидрированного легкого газойля каталитического крекинга.

Данные фракции могут выполнять роль растворителя, обеспечивая нахождение асфальто-смолистых веществ в растворенном виде, подавляя их агрегацию и предотвращая образование кокса [14]. Также гидрированные фракции способны снабжать систему водородом, главное направление действия которого – стабилизация радикалов предшественников кокса [15, 16]. Обнаружено, что атомарный водород, образующийся *in situ* из жидких доноров водорода в системе более активен, чем мо-

лекулярный газообразный водород, что подчеркивает перспективность предложенного подхода к переработке нефтяных остатков [17, 18].

Цель данной работы – исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и гидрированного газойля каталитического крекинга.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырья процесса использован гудрон одного из промышленных предприятий. Исходным растворителем–донором водорода выбрана фракция легкого газойля каталитического крекинга. Также были подготовлены образцы растворителей гидрированием и фракционированием легкого газойля каталитического крекинга. Гидрирование выполнялось при давлении 3,0 МПа, температуре 340 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ на образце алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки. Физико-химические свойства сырья и растворителей–доноров водорода представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства сырья и растворителей
Table 1. Physico-chemical properties of feed and solvent samples

Свойство	Гудрон	ЛГКК* (фр. 180– 350 °С)	ГИД ЛГКК** (фр. 180– 350 °С)	ГИД ЛГКК** (фр. 180– 220 °С)	ГИД ЛГКК** (фр. 220– 260 °С)	ГИД ЛГКК** (фр. 260– 350 °С)
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,998	0,899	0,822	0,854	0,896	0,888
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	670	—	—	—	—	—
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	—	2,84	2,60	1,06	1,46	2,67
Содержание ароматических УВ, % масс., в т.ч.	—	78,5	78,5	78,1	80,6	80,1
Моноциклические ароматические углеводороды, % масс.	—	26,3	31,2	65,1	48,8	14,1
Бициклические ароматические углеводороды, % масс.	—	34,1	33,1	12,7	30,4	42,4
Полициклические ароматические углеводороды, % масс.	—	18,1	14,2	0,3	1,4	23,7
Коэффициент рефракции	—	1,510	1,501	1,461	1,477	1,505
Содержание серы, ppm (% масс.)	(2,44)	(1,07)	5668	843	1898	5256
Йодное число, г I ₂ /100 г	—	17,1	4,5	6,7	3,3	2,8

*ЛГКК – Легкий газойль каталитического крекинга

**ГИД ЛГКК – Гидрированный легкий газойль каталитического крекинга

Из данных табл. 1 видно, что у гидрированной фракции легкого газойля каталитического крекинга (ГИД ЛГКК) снижены значения плотности, кинематической вязкости, коэффициента рефракции и содержания серы относительно значений, соответствующих исходному образцу растворителя (ЛГКК). Также наблюдается повышение значений вышеперечисленных физико-химических свойств с утяжелением фракционного состава гидрированного легкого газойля каталитического крекинга. Значение йодного числа уменьшается при гидрировании исходного образца растворителя и утяжелении фракционного состава.

В качестве катализатора процесса выбран образец регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки с физико-химическими свойствами, представленными в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства образца катализатора
Table 2. Physico-chemical properties of the catalyst sample

Свойство	Значение
Содержание MoO_3 , % масс.	24,95
Содержание CoO , % масс.	4,21
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	196,6
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,49
Эффективный диаметр пор, нм	9,13
Кислотность, $\text{мкмоль NH}_3/\text{г}$	802

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

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

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

Эксперименты по крекингу гудрона в присутствии растворителей-доноров водорода проводились в условиях автоклава. В реактор загружался гудрон в количестве 270 г и, при необходимости, образец растворителя в количествах 2,5 % масс., 5 % масс. и 10 % масс. на сырье процесса, а также 0,27 г катализатора (0,1 % масс. на гудрон) в виде

фракции с размером частиц 0,5–1,0 мм. Производился нагрев и выдержка сырьевой смеси в течение 30 мин при заданной температуре процесса. Далее реактор охлаждался до 25 °С и через газовый счетчик выгружался газ реакции, производился расчет плотности газа по результатам хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл-5000.2 с детектором по теплопроводности и гелием в качестве газа-носителя. Выполнялся расчет массы выделившегося в результате эксперимента газа. Жидкий продукт реакции выгружался с фиксацией массы и подвергался разгонке по ГОСТ 2177-99 на узкие фракции: фр. нк–180 °С, фр. 180–350 °С и фр. 350–кк. Масса кокса определялась вычетом из исходной массы сырьевой смеси массы газа и массы полученных жидких фракций. По результатам расчетов сводился общий материальный баланс процесса. При использовании растворителя-донора водорода его масса вычиталась из массы полученных светлых фракций, что позволило исключить из результатов расчетов повышение выхода светлых фракций за счет введения образцов легкого газойля каталитического крекинга. Далее производился анализ физико-химических свойств полученных узких фракций.

Плотность сырья и продуктов определялась по ГОСТ 31992.1–2012, кинематическая вязкость по ГОСТ 33–2000, йодные числа по ГОСТ 2070-82, коэффициент рефракции по ГОСТ 18995.2–2022.

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

Содержание серы в гудроне и нефтяных фракциях определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS.

Кинематическая вязкость гудрона и крекинг-остатков находилась пересчетом из динамической, определенной с помощью реометра Modular Compact Rheometer MCR52 (Anton Paar GmbH, Austria) при различных параметрах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование влияния водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии катализатора

Выполнены эксперименты по исследованию влияния водорода на конверсию тяжелого нефтяного сырья при температуре 460 °С в режиме термического крекинга и крекинга в присутствии катализатора при начальном давлении 0,1 МПа (без водорода) и 1,5 МПа (в присутствии водорода). Сравнительный материальный баланс представлен в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по оценке влияния водорода на результаты процесса

Table 3. Comparative material balance of a series of experiments to evaluate the effect of hydrogen on the results of the process

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

Таблица 4

Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по оценке влияния фракционного состава растворителя на результаты процесса

Table 4. Comparative material balance of a experiments series to assess the effect of the solvent fractional composition on the results of the process

Статья баланса	Выход, % масс.					
	ТК	ЛГКК	ГИД ЛГКК (фр. 150– 350 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 180– 220 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220– 260 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 260– 350 °С) 5 % масс.
Приход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	0,9	1,2	1,4	1,4	1,4	1,5
фр. нк-180 °С	12,4	13,3	13,3	15,0	14,1	13,7
фр. 180-350 °С	20,8	20,1	20,5	20,4	21,5	19,7
фр. 350-кк	25,3	32,0	32,3	33,8	33,2	31,3
Кокс + потери	40,5	33,4	32,5	29,4	29,8	33,8
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход светлых, % масс.	33,2	33,4	33,8	35,4	35,6	33,4
Прирост светлых, % масс.	–	0,2	0,4	2,2	2,4	0,2
Снижение выхода кокса, % масс.	–	7,1	8,0	11,1	10,7	6,7

При конверсии гудрона без водорода наблюдается повышение выхода светлых фракций на 1,3 % масс. при добавлении катализатора (КАТ) относительно термического процесса (ТК) за счет увеличения выхода бензиновых и дизельных фракций.

Введение водорода в систему положительно сказывается на результатах аналогичных процессов, что подтверждается значительным снижением выхода кокса относительно термического крекинга (на 7,3 % масс. в системе без катализатора (ТК+ВОД))

и на 6,9 % масс. в системе с катализатором (КАТ+ВОД). Также повышается выход светлых фракций на 2,6 % масс. (ТК+ВОД) и 3,0 % масс. (КАТ+ВОД) относительно термического крекинга.

2. Исследование влияния фракционного состава растворителя–донора водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии катализатора

Проведены эксперименты по влиянию растворителей–доноров водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава на результаты процесса при 460 °С представлен в табл. 4.

Выход кокса при использовании всех образцов растворителя значительно ниже, относительно термического крекинга и сопоставим с вариантом крекинга в присутствии газообразного водорода.

Сравнение результатов процесса с использованием легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и гидрированного ЛГКК (ГИД ЛГКК) показывает больший выход светлых фракций (прирост в 0,4 % масс.) при варианте с использованием образца, подготовленного гидрооблагораживанием. Также можно наблюдать более эффективное снижение коксообразования (8,0 % масс. относительно термического процесса). В результате сделан вывод о целесообразности использования об-

разцов растворителей с дополнительной подготовкой в виде насыщения водородом.

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

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

Отмечена значительно меньшая эффективность образца растворителя ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С), что связано с наличием в ее составе углеводородов с меньшим потенциалом трансфера водорода и склонностью к реакциям уплотнения.

3. Исследование влияния содержания растворителя–донора водорода на процесс крекинга гудрона в присутствии катализатора

Выполнено исследование влияния количества растворителя на результаты крекинга гудрона в присутствии образца катализатора. Материальный баланс серии при 460 °С отражен в табл. 5.

Таблица 5

Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по оценке влияния содержания растворителя на результаты процесса

Table 5. Comparative material balance of a series of experiments to assess the effect of solvent content on process results

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

Таблица 6

Физико-химические свойства полученных фр. нк–180 °С
 Table 6. Physico-chemical properties of the obtained fr. IBP–180 °С

Физико-химическое свойство	Выход, % масс.						
	ТК	КАТ+ВОД	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 2,5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 10 % масс.
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,736	0,737	0,729	0,735	0,731	0,725	0,726
Йодное число, г I ₂ /100 г	26,5	22,5	21,0	20,5	16,0	19,9	23,2
Содержание серы, ppm	3842	4100	3105	3412	3570	3546	3301
Коэффициент рефракции	1,414	1,414	1,455	1,435	1,430	1,468	1,464

Таблица 7

Физико-химические свойства полученных фр. 180–350 °С
 Table 7. Physico-chemical properties of the obtained fr. 180–350 °С

Физико-химическое свойство	Выход, % масс.						
	ТК	КАТ + ВОД	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 2,5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 10 % масс.
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,853	0,851	0,855	0,857	0,864	0,855	0,865
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,00	2,72	2,47	2,74	2,74	2,71	2,61
Йодное число, г I ₂ /100 г	20,6	13,5	10,8	9,9	8,9	6,3	12,9
Содержание серы, % масс.	1,08	1,04	0,99	1,01	1,12	1,01	0,91
Коэффициент рефракции	1,473	1,473	1,473	1,472	1,475	1,475	1,472
Содержание ароматических УВ, % масс., в т.ч.	57,0	57,0	59,9	59,9	59,4	60,1	65,6
Моноциклические ароматические углеводороды, % масс.	28,4	29,5	32,2	30,6	28,1	28,4	29,8
Бициклические ароматические углеводороды, % масс.	23,5	23,0	22,4	25,2	25,1	25,5	31,9
Полициклические ароматические углеводороды, % масс.	5,1	4,5	5,3	4,1	6,2	6,1	3,9

Значение выхода светлых фракций достигает своего максимума при введении в сырье процесса 5 % масс. образца растворителя.

Выход кокса снижается с увеличением содержания растворителя при одновременном повышении выхода фр. 350–кк, что позволяет сделать

вывод о подавлении реакций уплотнения за счет физического и химического действия растворителя.

4. Оценка влияния добавления растворителя-донора водорода на изменение физико-химических свойств получаемых узких фракций

Выполнен анализ качества полученных узких фракций при различных вариантах процесса

крекинга гудрона. В табл. 6, 7 и 8 представлены физико-химические свойства фр. нк–180 °С, фр. 180–350 °С и фр. 350–кк °С, соответственно.

Снижение значений йодного числа при введении водорода в систему свидетельствует о протекании реакций гидрирования нестабильных олефиновых углеводородов, что может также указывать на возможность подавления образования реакционноспособных радикалов – предшественников кокса.

Значения плотности, содержания серы и коэффициента рефракции существенно не изменяются при сравнении термических и представленных вариантов гидрогенизационных процессов.

Анализ физико-химических свойств фр. 180–350 °С показал снижение значений кинематической вязкости при введении водорода в систему, что является положительным результатом. Тенденция к снижению значений йодных чисел также сохранилась и для фр. 180–350 °С.

Значение коэффициента рефракции и содержание ароматических углеводородов не изменяется. При выбранном, как наиболее эффективном, варианте процесса при использовании в качестве растворителя–донора водорода образца ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) в количестве 5 % масс. наблюдается наименьшее содержание ПАУ.

Таблица 8

Физико-химические свойства полученных фр. 350–кк °С
Table 8. Physico-chemical properties of the obtained fr. 350-EBP °С

Физико-химическое свойство	Выход, % масс.						
	ТК	КАТ+ВОД	ГИД ЛГКК (фр. 180–220 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 260–350 °С) 5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 2,5 % масс.	ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) 10 % масс.
Плотность, ρ_{15}^{15}	0,999	0,998	1,058	1,048	1,054	1,085	1,048
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	192,1	143,9	150,7	131,6	135,0	113,6	131,9

Показательным является снижение кинематической вязкости крекинг–остатка во всех процессах с введением водорода. Использование ГИД ЛГКК (фр. 220–260 °С) позволяет снизить вязкость в 1,46–1,69 раз в зависимости от дозировки растворителя.

В промышленных условиях данный результат позволит снизить расход легких фракций, затрачиваемых на уменьшение вязкости компонентов товарного мазута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Введение водорода в сырье крекинга позволяет увеличить выход светлых фракций (на 3,0 % масс. в присутствии катализатора и на 2,6 % масс. без катализатора) и снизить выход кокса (на 6,9 % масс. в присутствии катализатора и на 7,3 % масс. без катализатора). Повышение выхода светлых фракций в присутствии образца катализа-

тора связано с наличием кислотных активных центров образца катализатора.

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

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

Выполнено исследование влияния содержания образца растворителя–донора водорода на результаты крекинга гудрона. Наибольший выход светлых фракций достигнут при содержании растворителя в системе в количестве 5 % масс. на сырье. При меньшем содержании в 2,5 % масс. выход светлых фракций уменьшается на 0,3 % масс. при снижении эффективности подавления коксообразования (выход кокса на 6,0 % масс больше относительно процесса с 5 % масс. растворителя). Содержание растворителя в количестве 10 % масс. ведет к уменьшению выхода светлых фракций на 1,6 % масс. при снижении выхода кокса 3,1 % масс. (относительно процесса с 5 % масс. растворителя).

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

Анализ физико-химических свойств узких фракций позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшего облагораживания фр. нк–180 °С и фр. 180–350 °С в гидрогенизационных процессах для производства компонентов товарных моторных топлив. Введение в процесс водорода способствует снижению значений йодных чисел светлых нефтяных фракций и понижению кинематической вязкости фр. 350–кк, что позволит затратить меньшее количество легких фракций при компаундировании товарных мазутов или не использовать их вообще.

Предложенный вариант технологии крекинга тяжелых нефтяных остатков способен повысить эффективность переработки углеводородного сырья на нефтеперерабатывающих заводах, а также частично заменить известные зарубежные технологии и уменьшить зависимость от внешних поставщиков.

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

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Sung-Ho Kim, Ki-Duk Kim, Hwankyoo Lee, Yong-Kul Lee.** Beneficial roles of H–donors as diluent and H-shuttle for asphaltenes in catalytic upgrading of vacuum residue. *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 314. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.119.
2. **Klavers K., Atkins L.** «Global Heavy Crude Oil Outlook to 2030» in 20th World Petroleum Congress, 2011: World Petroleum Congress.
3. **Lim S.H., Go K.S., Nho N.S., Lee J.G.** Effect of reaction temperature and time on the products and asphaltene dispersion stability in slurry–phase hydrocracking of vacuum residue. *Fuel*. 2018. V. 234. P. 305–311. DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.06.113.
4. **Kang K.H., Kim G.T., Park S., Seo P.W., Seo H., Lee C.W.** A review on the Mo–precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 76. P. 1–16. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.03.022.
5. **Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Корнеев Д.С.** Трансформация асфальтенов при термкрекинге тяжелых нефтей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.12t.
Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh., Korneev D.S. Asphaltene transformation during thermal cracking of heavy oils. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.12t.
6. **Chen Z., Wang Y., Wu J., Wang B., Jiang T., Yu J., et al.** Composition of sulfur species in deasphalted oils and their molecular–level transformation during the hydrotreating process. *Fuel*. 2022. V. 328. P. 125335. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125335.
7. **Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.** Влияние дидодеканоил пероксида на превращения компонентов высокосернистого гудрона в процессе инициированного крекинга. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 121–128. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.15t.
Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Effect of didodecanoyl peroxide on transformations of high-sulfur vacuum residue components in the process of initiated cracking. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 121–128. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.15t.
8. **Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A.** Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals. *Fuel Process Technol.* 2020. V. 199. P. 106239. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106239.
9. **Cui Q.Y., Zhang H.B., Wang T.H., Yan C., Cao Y.N., Yue Y.Y., Jiang L.L., Bao X.J.** Mo supported on natural rectorite catalyst for slurry-phase hydrocracking of vacuum residue: An effect of calcinations. *Petroleum Science*. 2021. V. 18. P. 1867–1876. DOI: 10.1016/j.petsci.2021.09.019.
10. **Борисов И.М., Нагиев Р.С., Бадикова А.Д., Сахибгареев С.Р., Султанова М.Р.** Кинетика каталитического гидродесульфидирования дибензотиофена. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 54–61. DOI: 10.6060/rcj.2024683.9.
Borisov I.M., Nagiev R.S., Badikova A.D., Sakhibgareyev S.R., Sultanova M.R. Kinetics of catalytic hydrosulfidation of dibenzothiophene. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 54–61. DOI: 10.6060/rcj.2024683.9.

11. Докучаев И.С., Зурнина А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование превращения гудрона в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки. *Мир нефтепродуктов*. 2024. № 3. С. 34–40. DOI: 10.32758/2782-3040-2024-0-3-34-40. Dokuchaev I. S., Zurnina A. A., Maximov N. M., Tyshchenko V. A. Investigation of thermal transformation of vacuum residue in the presence of regenerated spent hydrotreating catalyst. *World of Oil Products*. 2024. N 3. P. 34–40. DOI: 10.32758/2782-3040-2024-0-3-34-40.
12. Marafi M., Stanislaus A. Spent catalyst waste management: a review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, Conservation and Recycling*. 2008. V. 52. P. 859–873. DOI: 10.1016/j.resconrec.2008.02.004.
13. Tran T.T., Lee M.S. Separation of Mo(VI), V(V), Ni(II), Al(III) from synthetic hydrochloric acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction with ionic liquid. *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 247. P. 117005. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117005.
14. Jadhav R.M., Kumar G., Balasubramanian N., Sangwai J.S. Synergistic effect of nickel nanoparticles with tetralin on the rheology and upgradation of extra heavy oil. *Fuel*. 2022. V. 308. P. 122035. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122035.
15. Dong Fang, Gang Wang, Qiang Sheng, Sida Ge, Chengdi Gao, Jinsen Gao. Preparation of hydrogen donor solvent for asphaltenes efficient liquid-phase conversion via heavy cycle oil selective hydrogenation. *Fuel*. 2019. V. 257. P. 115886. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115886.
16. Chen Q., Gao Y., Wang Z.X., Guo A.J. Application of coker gas oil used as industrial hydrogen donors in visbreaking. *Petroleum Science and Technology*. 2014. V. 32 (20). P. 2506–2511. DOI: 10.1080/10916466.2012.721439.
17. Cheng J., Liu Y.H., Que G.H., Lou Y. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source. Part II: the comparison of residue hydrocracking in different hydrogen sources. *Petroleum Science and Technology*. 2006. V. 24 (11). P. 1339–1346. DOI: 10.1081/Lft-200056751.
18. Rui Peng, Dong-Hao Yuan, Li-Shun Dai, Zhi-Cai Shao, Jing-Yi Yang, Zi-Bin Huang, Liang Zhan, Jian-Hong Gong, Pei-Qing Yuan. Strategies for adding tetralin in thermal processing of heavy oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2023. V. 170. P. 105885. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.105885.

Поступила в редакцию 21.04.2025

Принята к опубликованию 16.07.2025

Received 21.04.2025

Accepted 16.07.2025