



# Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua

Jorge Ancheyta

*Instituto Mexicano del Petroleo  
Instituto Politécnico Nacional  
Mexico City, Mexico*

James G. Speight

*CD & W Inc.  
Laramie, Wyoming, U.S.A.*



CRC Press

Taylor & Francis Group

Boca Raton London New York

---

CRC Press is an imprint of the  
Taylor & Francis Group, an **informa** business

Х. Анчита, Дж. Спейт (ред.)

# **ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

## **Гидрогенизационные процессы**

*Перевод с английского языка под редакцией  
О. Ф. Глаголевой*

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
**ПРОФЕССИЯ**

Санкт-Петербург  
2012

 ЦЕНТР  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ПРОГРАММ  
**ПРОФЕССИЯ**

УДК 663.63

ББК 35.514

А 74

**А 74** Х. Анчита, Дж. Спейт (ред.). **Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы** : пер. с англ. / [Х. Анчита и др.] ; под ред. О. Ф. Плаголевой. — СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. — 384 с., ил.

ISBN 978-5-91884-040-5

В книге собраны и доступно изложены сведения из многочисленных источников, посвященных особенностям гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья.

Обсуждены вопросы, связанные с химизмом, термодинамикой и кинетикой гидрогенизационных процессов (гидроочистки, гидрокрекинга), а также особенностями основных реакций. Выполнен анализ характеристик различных типов реакторов — с неподвижным, движущимся и кипящим слоем катализатора. Приведены принципиальные схемы процессов гидропереработки, параметры режима.

В книге подробно рассмотрены катализаторы гидропереработки с характеристикой носителей, вопросы дезактивации катализаторов и их регенерации.

Особый интерес представляют разделы, связанные с промышленными процессами гидроочистки и гидрокрекинга. Кратко описаны отдельные промышленные варианты гидропереработки атмосферных и вакуумных остатков, разработанные ведущими зарубежными фирмами.

Рассмотрены перспективы развития технологий и создания катализаторов гидропереработки на основе результатов экспериментальных работ.

Книга рекомендована специалистам в области переработки нефти, а также менеджерам и сотрудникам нефтяных компаний, работникам НПЗ, аспирантам, магистрам и студентам профильных вузов.

**УДК 663.63**

**ББК 35.514**

*Copyright © 2007 Taylor & Francis Group, LLC  
All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by CRC Press,  
part of Taylor & Francis Group LLC*

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.)

ISBN 978-5-91884-040-5

© 2007 by Taylor & Francis Group, LLC

© ЦОП «Профессия», 2012

© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию .....	10
Предисловие .....	12
Редакторы .....	14
Соавторы .....	15
Список сокращений .....	16
<b>1. Тяжелые нефти и остатки .....</b>	<b>17</b>
1.1. Введение .....	17
1.2. Нефть .....	20
1.3. Тяжелая нефть .....	22
1.4. Битумы и битуминозный песчаник .....	23
1.5. Остатки .....	25
Литература .....	30
<b>2. Оценка сырья и его состав .....</b>	<b>31</b>
2.1. Введение .....	31
2.2. Оценка сырья .....	33
2.2.1. Элементный (полный) анализ .....	33
2.2.2. Содержание металлов .....	34
2.2.3. Плотность и удельный вес .....	35
2.2.4. Вязкость .....	37
2.2.5. Углеродистый остаток (коксуемость) .....	41
2.2.6. Удельная теплоемкость .....	42
2.2.7. Теплота сгорания .....	42
2.3. Хроматографические методы .....	43
2.4. Молекулярная масса .....	45
2.5. Физический состав .....	46
2.5.1. Отделение асфальтенов .....	46
2.5.2. Фракционирование .....	47
Литература .....	49
<b>3. Химия процессов гидропереработки .....</b>	<b>52</b>
3.1. Введение .....	52
3.2. Термодинамические аспекты .....	53
3.3. Кинетика реакций в гидрогенизационных процессах .....	53
3.4. Гидрирование .....	59
3.4.1. Гидрокрекинг .....	61
3.4.2. Гидроочистка .....	62
3.5. Молекулярная химия .....	63
Литература .....	68
<b>4. Термодинамика реакций гидрогенизационных процессов .....</b>	<b>70</b>
4.1. Введение .....	70
4.2. Теоретические исследования .....	71
4.2.1. Методы вкладов групп .....	71
4.2.2. Термодинамика гидрирования ароматических углеводородов .....	72
4.2.2.1. Константы равновесия и стандартные энтальпии .....	73

4.2.2.2.	Бензол и его гомологи	73
4.2.2.3.	Полициклические ароматические соединения	75
4.2.3.	Термодинамика гидродесульфуризации	78
4.2.3.1.	Маршруты реакции гидродесульфуризации	80
4.2.3.2.	Реакция рекомбинации	81
4.2.4.	Термодинамика гидродеазотирования	82
4.3.	Экспериментальные исследования	86
4.3.1.	Оборудование и методика	86
4.3.2.	Результаты и обсуждение	86
4.4.	Выводы	88
	Благодарности	89
	Литература	89
<b>5.</b>	<b>Реакторы гидропереработки</b>	<b>91</b>
5.1.	Введение	91
5.2.	Характеристики реакторов	92
5.2.1.	Реакторы с неподвижным слоем катализатора	95
5.2.2.	Реакторы с подвижным слоем	109
5.2.3.	Реакторы с кипящим слоем катализатора	113
5.2.4.	Реакторы с суспендированным слоем катализатора	122
5.3.	Параметры процессов	125
5.3.1.	Полное давление процесса и парциальное давление водорода	125
5.3.2.	Температура реакции	128
5.3.3.	Соотношение водород / сырье и скорость рециркуляции газа	135
5.3.4.	Удельная (объемная или массовая) скорость и расход свежего сырья	138
	Литература	141
<b>6.</b>	<b>Характеристики катализаторов гидропереработки тяжелого сырья</b>	<b>145</b>
6.1.	Введение	145
6.2.	Свойства тяжелого нефтяного сырья	148
6.3.	Катализатор	156
6.3.1.	Носитель	156
6.3.2.	Химический состав носителя	162
6.3.3.	Форма и размеры частиц катализатора	165
6.3.4.	Механические свойства	171
6.3.5.	Состав катализатора	172
6.4.	Характеристики катализаторов	175
6.5.	Деактивация катализаторов	185
6.6.	Регенерация деактивированных катализаторов	196
6.7.	Реакторы и процессы гидропереработки тяжелой нефти	197
6.8.	Закупорка слоя	202
6.9.	Заключение	206
	Благодарность	208
	Литература	208
<b>7.</b>	<b>Катализаторы гидропереработки тяжелой нефти «Майя»</b>	<b>221</b>
7.1.	Введение	221
7.2.	Состав тяжелой нефти «Майя»	224
7.3.	Носитель и активный металл катализатора гидропереработки нефти «Майя»	227

7.3.1.	Носитель . . . . .	227
7.3.2.	Катализатор . . . . .	231
7.3.3.	Определение свойств свежего катализатора . . . . .	232
7.4.	Экспериментальные работы, посвященные катализаторам гидропереработки тяжелой нефти «Майя» . . . . .	237
7.4.1.	Загрузка катализатора и его предварительная обработка . . . . .	237
7.4.2.	Сырье для гидропереработки и его состав . . . . .	239
7.4.3.	Активные центры и каталитическая активность . . . . .	239
7.4.4.	Разбавление бензиновой фракцией . . . . .	241
7.4.5.	Разбавление дизельной фракцией . . . . .	246
7.4.5.1.	Влияние состава носителя . . . . .	246
7.4.5.2.	Влияние структурных свойств . . . . .	248
7.4.6.	Неразбавленная нефть «Майя» . . . . .	249
7.5.	Деактивация отработанного катализатора и его свойства . . . . .	252
7.5.1.	Деактивация катализатора . . . . .	252
7.5.2.	Свойства отработанного катализатора . . . . .	253
7.5.3.	Стабильность катализаторов . . . . .	257
7.5.4.	Закупорка устьев пор (полуколичественный анализ деактивации пор) . . . . .	261
7.6.	Заключение . . . . .	264
	Благодарности . . . . .	265
	Литература . . . . .	265
<b>8.</b>	<b>Влияние состава сырья на работу катализаторов гидропревращения . . . . .</b>	<b>272</b>
8.1.	Введение . . . . .	272
8.2.	Асфальтены . . . . .	273
8.3.	Изменчивость растворимости асфальтенов . . . . .	276
8.4.	Закоксовывание . . . . .	278
8.5.	Ванадий и никель . . . . .	281
8.6.	Соединения серы . . . . .	285
8.7.	Соединения азота . . . . .	286
8.8.	Заключительные примечания. Принципы разработки перспективных катализаторов . . . . .	287
	Литература . . . . .	288
<b>9.</b>	<b>Процессы гидропереработки . . . . .</b>	<b>293</b>
9.1.	Введение . . . . .	293
9.2.	Варианты процессов . . . . .	294
9.2.1.	Процесс <i>ABC</i> . . . . .	298
9.2.2.	Процесс <i>Aquaconversion</i> . . . . .	298
9.2.3.	Процесс гидрокрекинга <i>CANMET</i> . . . . .	299
9.2.4.	Процессы обессеривания остатков <i>RDS Isomax</i> и <i>VRDS</i> компании <i>Chevron</i> . . . . .	300
9.2.5.	Процесс гидроочистки деасфальгизата компании <i>Chevron</i> . . . . .	300
9.2.6.	Процесс гидрообессеривания остатков компании <i>Gulf Research &amp; Development</i> . . . . .	301
9.2.7.	Процесс <i>H-Oil</i> . . . . .	301
9.2.8.	Процесс гидровисбрекинга ( <i>HYCAR</i> ) . . . . .	302
9.2.9.	Процесс <i>Huvahl F</i> . . . . .	303
9.2.10.	Процесс гидрокрекинга <i>IFP</i> . . . . .	303

9.2.11.	Процесс <i>Isocracking</i> . . . . .	304
9.2.12.	Процесс <i>LC-Fining</i> . . . . .	304
9.2.13.	Процесс <i>Microcat-RC</i> . . . . .	306
9.2.14.	Процесс мягкого гидрокрекинга . . . . .	306
9.2.15.	Процесс <i>MRH</i> (мягкий гидрокрекинг остатков) . . . . .	307
9.2.16.	Процесс <i>RCD UNIBON (BOC)</i> . . . . .	307
9.2.17.	Процесс <i>Residfining</i> . . . . .	308
9.2.18.	Процесс <i>RHC</i> (процесс гидропревращения остатков) . . . . .	308
9.2.19.	Процесс гидрообессеривания нефтяных остатков компании <i>Shell</i> . . . . .	309
9.2.20.	Процесс <i>UNICRACKING</i> . . . . .	309
9.2.21.	Процесс <i>Veba Combi Cracking</i> . . . . .	310
9.3.	Катализаторы . . . . .	311
	Литература . . . . .	314
<b>10.</b>	<b>Промышленная гидроочистка и гидрокрекинг . . . . .</b>	<b>317</b>
10.1.	Введение . . . . .	317
10.2.	Процессы гидропереработки: сходства и различия . . . . .	317
10.3.	Цели процессов . . . . .	321
10.3.1.	Чистые топлива . . . . .	321
10.3.2.	Гидрокрекинг как промежуточный процесс . . . . .	323
10.4.	Моделирование процессов . . . . .	324
10.5.	Катализаторы гидропереработки . . . . .	324
10.5.1.	Изготовление катализаторов . . . . .	325
10.5.1.1.	Осаждение . . . . .	326
10.5.1.2.	Фильтрация, промывка и сушка . . . . .	327
10.5.1.3.	Формирование . . . . .	327
10.5.1.4.	Пропитка . . . . .	328
10.5.1.5.	Активирование . . . . .	328
10.5.2.	Катализаторы на благородных металлах . . . . .	329
10.5.3.	Катализаторы гидроочистки . . . . .	329
10.5.4.	Катализаторы гидрокрекинга . . . . .	330
10.5.5.	Длительность цикла службы катализаторов . . . . .	330
10.5.5.1.	Регенерация катализаторов и их обновление . . . . .	333
10.5.5.2.	Утилизация катализаторов . . . . .	334
10.6.	Схемы процессов . . . . .	335
10.6.1.	Установки с орошаемым слоем . . . . .	335
10.6.2.	Гидрокрекинг в суспендированном слое . . . . .	341
10.6.3.	Установки с кипящим слоем . . . . .	343
10.7.	Условия процесса . . . . .	344
10.8.	Выход продуктов и их свойства . . . . .	345
10.9.	Обзор экономических аспектов . . . . .	345
10.9.1.	Затраты . . . . .	345
10.9.2.	Экономический эффект . . . . .	347
10.9.3.	Длительность цикла работы катализатора . . . . .	348
10.10.	Сравнение процессов гидрокрекинга и <i>FCC</i> . . . . .	348
10.11.	Технические вопросы . . . . .	348
10.12.	Поставщики . . . . .	350
10.13.	Заключение . . . . .	352
	Литература . . . . .	352



<b>11. Производство водорода</b> .....	<b>353</b>
11.1. Введение .....	353
11.1.1. Водородный баланс НПЗ .....	354
11.1.2. Топливные элементы .....	357
11.2. Получение водорода .....	357
11.2.1. Газификация углеводородов .....	357
11.2.1.1. Текущее состояние технологии .....	359
11.2.1.2. Технологии <i>Texaco</i> и <i>Shell</i> .....	362
11.2.2. Паровой риформинг .....	366
11.2.2.1. Автотермический риформинг .....	369
11.2.2.2. Новые направления в процессах риформинга .....	370
11.2.3. Каталитическое частичное окисление .....	371
11.2.4. Разложение углеводородов .....	373
11.2.5. Получение синтез-газа .....	374
11.2.5.1. Синтез жидких углеводородов .....	377
Литература .....	378

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Вниманию русскоязычного читателя впервые предлагается перевод книги *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. Подготовленный коллективом авторов, этот труд представляет большой интерес для любого специалиста-технолога по переработке нефти. Здесь собраны и доступно изложены сведения из многочисленных источников, посвященных особенностям гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья.

Ввиду некоторых рыночных и экономических факторов гидрогенизационная переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков приобретает большое значение. Известно, что добываемые во многих районах мира нефти становятся всё более тяжелыми, сернистыми, общее качество нефтей ухудшается, а добыча тяжелых и сверхтяжелых (битумных) нефтей продолжает возрастать. Одновременно растет потребность в моторных топливах и значительно ужесточаются требования к показателям качества нефтепродуктов.

Описание характеристик тяжелой, битумной нефти и битуминозных песков подкрепляется перечислением методов разделения и анализа этих веществ.

Обсуждаются вопросы, связанные с химизмом, термодинамикой и кинетикой гидрогенизационных процессов (гидроочистки, гидрокрекинга), а также особенностями основных реакций (гидродесульфуризации, гидродеазотирования, гидродеметаллизации и т. д.). Дается характеристика различных типов реакторов — с неподвижным, движущимся и кипящим слоем катализатора. Авторы приводят принципиальные схемы процессов гидропереработки, параметры режима.

В книге подробно рассмотрены катализаторы гидропереработки с характеристикой носителей; уделено внимание влиянию пористости, размеров частиц, удельной поверхности и т. п. на рассматриваемые процессы. Приводятся характеристики катализаторов с применением современных инструментальных методов, таких как рентгенолюминесценция, эмиссионная спектрометрия, атомная адсорбция, ртутная порометрия и др. Рассмотрены вопросы дезактивации катализаторов и их регенерации. Описаны и результаты экспериментальной работы в области создания перспективных катализаторов гидропереработки.

Авторы уделяют внимание и одному из важных теоретических и практических вопросов — влиянию состава сырья на работу катализаторов гидрогенизационных превращений. Рассмотрены состав, свойства и роль основных коксогенов сырья — асфальтенов — в закоксовывании катализаторов.

Особый интерес представляют разделы, связанные с промышленными процессами гидроочистки и гидрокрекинга. Кратко описаны отдельные промышленные варианты гидропереработки атмосферных и вакуумных остатков, разработанные ведущими зарубежными фирмами.

Книга завершается отдельной главой, посвященной важному вопросу производства водорода. Известно, что водородсодержащего газа риформинга уже недостаточно для удовлетворения нужд установок гидроочистки не только легких фракций, средних дистиллятов и вакуумного газойля, но и установок гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков. С годами проблема снабжения водородом процессов гидропереработки будет только обостряться.

Таким образом, книга охватывает широкий круг проблем, связанных с перспективными процессами гидрогенизационной переработки разных видов нефтяного сырья, в первую очередь тяжелого. Показаны водородная сеть и водородный баланс современного НПЗ. Всё это представляет большой интерес и важно как в теоретическом, так и в практическом плане.

Книга рекомендована специалистам в области переработки нефти, а также менеджерам и сотрудникам нефтяных компаний, работникам НПЗ, аспирантам, магистрам и студентам соответствующих вузов, желающим повысить квалификацию и расширить свои знания в области одного из важнейших сегментов технологии переработки нефтяного сырья.

*Глаголева Ольга Фёдоровна*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Задуманное как процесс превращения угля и нефти в более легкие продукты, гидрирование доказало свою эффективность и как средство одновременного удаления из сырья соединений азота, кислорода и серы. Вместе с тем применение гидрирования к нефтяным фракциям не представляется экономически целесообразным. Это обусловлено по меньшей мере двумя факторами: 1) высокой стоимостью водорода; 2) достаточным удовлетворением спроса на продукты высокой ценности существующими методами переработки обычной нефти.

С другой стороны, так как нефтеперерабатывающая промышленность обычно рассматривает тяжелые нефти и остатки как малоценное сырье, они выступают объектом множества схем превращения. В связи с общим ухудшением качества нефтяного сырья (так, современное нефтезаводское сырье в среднем отличается меньшей плотностью по шкале *API* и большим содержанием серы, чем сырье начала 1980-х гг.) неминуем рост объемов остатков и тяжелых нефтей, подлежащих переработке.

Есть несколько веских доводов в пользу применения водорода для переработки тяжелых нефтей: 1) снижение содержания серы в продуктах или ее полное устранение; 2) получение продуктов, обладающих приемлемыми свойствами; 3) улучшение характеристик бензина, в том числе его стабильности; 4) уменьшение дымообразования при горении керосина; 5) улучшение характеристик горения котельного топлива до экологически приемлемого уровня.

За последние 30 лет существенно возрос интерес к высокосернистым тяжелым нефтям и остаткам. Это обусловлено как подорожанием обычной нефти, так и постепенным истощением ее месторождений по всему миру. Кроме того, растущая потребность в малоценном сырье приводит к увеличению общего содержания серы в продуктах. Нефтепереработчикам по-прежнему приходится удалять из легких продуктов значительную часть серы, но очистка остатков и тяжелых нефтей представляет собой особенно трудную задачу. Несмотря на эти и другие проблемы, связанные с переработкой тяжелого сырья, последнее, вне всякого сомнения, обещает быть основой для жидких топлив будущего.

Гидропереработка нефтяных фракций уже давно является неотъемлемой частью нефтезаводского производства и в той или иной форме используется на любом современном НПЗ. В основе процесса лежит каталитическая реакция водорода с сырьем, ведущая к образованию ценных углеводородных продуктов. Если технологии гидропереработки газойлей и низкокипящих продуктов хорошо освещены в литературе, то исчерпывающего описания гидропереработки тяжелых нефтей и остатков до сих пор не существует. Впол-

не естественно, что переработка тяжелых нефтей и остатков ставит сложные задачи, которые несвойственны переработке дистиллятов. Для удовлетворения специальных требований, предъявляемых к десульфуризации тяжелого сырья, необходимы особые технические решения.

Кроме того, с началом XXI в. нефтеперерабатывающая отрасль вступила в важный переходный период. По мере неуклонного повышения спроса на транспортное и котельное топлива нефтезаводская деятельность пополнилась рядом революционных процессов, разнообразных как по методам, так и по номенклатуре продуктов. Их главная цель — превращение тяжелого сырья в низкокипящие продукты, предусматривающее снижение содержания серы. Описанию этих современных процессов облагораживания тяжелого сырья посвящены главы 9 и 10.

В свете вышесказанного, цель данной работы — показать, как в рамках существующих технологий гидропереработки тяжелого сырья получить максимальный выход ценных продуктов.

Книга адресована специалистам и инженерам, желающим постичь основы технологий гидропереработки, а также тем, кто хочет встретить детальное описание процессов с участием водорода. Для получения общего представления о типах сырья, подлежащего десульфуризации, обязательно следует ознакомиться с главами, посвященными анализу и составу сырья. Читателям, нуждающимся в детальной теоретической базе, помогут главы, затрагивающие физические и химические принципы гидропереработки. Значительную часть книги составляют разделы, где рассмотрены влияние на процесс гидропереработки таких факторов, как тип реактора или сырья, параметры процесса, вид катализаторов, состав сырья и т. д. В заключительных главах представлены примеры и краткие описания промышленных процессов, а также некоторые сведения о способах получения водорода.

Мы признательны нашим многочисленным коллегам, вложившим свой труд в эту книгу, нашим друзьям, студентам, а также всем тем, кто оказал нам поддержку.

**Д-р Хорхе Анчита**  
*Мексиканский институт нефти*  
*Высшая школа инженеров-химиков,*  
*Национальный политехнический институт (ESIQIE-IPN)*  
*Мехико, Мексика*

**Д-р Джеймс Дж. Спайт**  
*Университет Тринидада и Тобаго*  
*Арима, Тринидад и Тобаго*

## Редакторы

**Доктор Хорхе Анчита** — бакалавр (1989) и магистр (1993) соответственно нефтехимии и химии Национального политехнического института Мексики; в 1997 г. стал магистром по управлению, планированию и экономике промышленности углеводородов в том же институте. Он успешно прошел программу подготовки докторов Независимого столичного университета Мексики и Королевского колледжа науки, технологии и медицины в Лондоне (1998), а также последокторскую стажировку в Лаборатории каталитических процессов Высшей школы химии, физики и электроники при Национальном центре научных исследований в Лионе, Франция (1999).

С 1989 г. Хорхе Анчита сотрудничает с Мексиканским институтом нефти, где в настоящее время выполняет функции руководителя научно-исследовательских проектов. С 1992 г. он занимает должность профессора старших курсов и аспирантуры в Школе химических технологий и добывающих отраслей промышленности при Национальном политехническом институте Мексики, а с 2003 г. — профессора аспирантуры Мексиканского института нефти. Он является научным руководителем более 70 диссертаций бакалавров, магистров и докторов наук.

В настоящее время Анчита отвечает за кинетическое и реакторное моделирование, разработку и применение катализаторов нефтепереработки, а также технологических процессов, главным образом в области каталитического крекинга, каталитического риформинга, гидроочистки средних дистиллятов и облагораживания тяжелой нефти. Он является автором и соавтором ряда патентов, книг и научных трудов. Анчита награжден званием заслуженного исследователя Мексики и входит в состав Академии наук своей страны. Кроме того, он является внештатным редактором различных международных журналов, таких как *Catalysis Today*, *Petroleum Science and Technology* и *Fuel*, и председательствует на многих международных конференциях.

**Доктор Джеймс Дж. Спайт** обладает более чем тридцатипятилетним опытом работы в областях, связанных со свойствами и переработкой традиционных и синтетических топлив. Он руководил рядом исследований, во многом определивших направление химии тяжелой нефти и угля. Д-р Спайт — автор более чем 400 публикаций, докладов и презентаций, подробно описывающих эту исследовательскую деятельность; он провел более 70 курсов на данную тему.

В настоящее время д-р Спайт является редактором журналов *Petroleum Science and Technology* (прежнее название — *Fuel Science and Technology International*) и *Energy Sources* (разделы *A* и *B*). Это лучший в мире специалист по разработке и определению топлив. Д-р Спайт является адъюнкт-профессором химических технологий университета штата Вайоминг, а также

адъюнкт-профессором химических и топливных технологий университета штата Юта.

Д-р Спайт — автор, соавтор и редактор более 30 книг и справочников, посвященных переработке ископаемых топлив и связанным с этим экологическим проблемам.

Деятельность д-ра Спайта отмечена следующими наградами: в 1995 г. — почетным дипломом Национального общества нефтяных технологий за особый вклад в развитие нефтяной промышленности; в 1996 г. — Золотой медалью РАЕН за выдающуюся деятельность в области нефтепереработки; в 1987 и 1996 гг. — премиями Программы приглашенных специалистов под эгидой *NEDO (New Energy Development Organization, Япония)* за успехи в исследовании углей; в 1997 г. — званием доктора наук Научно-исследовательского геологоразведочного института (ВНИГРИ), Санкт-Петербург, Россия, за выдающуюся деятельность в области нефтепереработки; в 2001 г. — медалью Эйнштейна РАЕН за особый вклад в области геологических наук; в 2005 г. — золотой медалью «Ученые без границ» РАН за деятельность, направленную на сближение ученых разных стран; в 2006 г. — золотой медалью «Гиганты науки и техники» РАН за выдающиеся успехи в науке и технике.

## Соавторы

### **Сайед Ахмед Али**

Научно-исследовательский центр нефтепереработки и нефтехимических продуктов

Исследовательский институт

Университет нефти и минералов имени короля Фахда

Дахран, Саудовская Аравия

### **Мигель А. Валенсуэла**

Высшая школа инженерной химии и горнодобывающей промышленности (*ESIQIE-IPN*)

Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Хайме С. Валенте**

Мексиканский институт нефти

Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Джеффри Е. Долбиер**

Компания *G. E. Dolbear & Associates, Inc.*

Даймонд-Бар, Калифорния

### **Беатрис Запата**

Мексиканский институт нефти  
Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Эстебан Лопес-Салинас**

Мексиканский институт нефти  
Федеральный округ Мехико, Мексика

### **С. К. Мэйти**

Мексиканский институт нефти  
Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Хорхе Рамирес**

Департамент инженерной химии  
*UNICAT*

Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Мохан С. Рана**

Мексиканский институт нефти

Федеральный округ Мехико, Мексика

### **Пол Р. Робинсон**

Компания *Albemarle Catalysts*

Хьюстон, Техас

## Список сокращений

<i>ASTM</i>	— Американское общество по испытанию и материалам
<i>FCC</i>	— каталитический крекинг в псевдооживленном слое
ААС	— атомно-абсорбционная спектроскопия
АГ	— ароматическое гидрирование
АО	— атмосферные остатки
БТЕ	— британские тепловые единицы
ВО	— вакуумные остатки
ВЭЖХ	— высокоэффективная жидкостная хроматография
ГДА	— гидродеазотирование
ГДМ	— гидродеметаллизация
ГДС	— гидродесульфуризация
ГСВД	— горячий сепаратор высокого давления
КНЦ	— координационно ненасыщенные центры
МС-ИСП	— масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
НПЗ	— нефтеперерабатывающий завод
ОЗК	— оперативная замена катализатора
ПАУ	— полициклические ароматические углеводороды
РКС	— реактор с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора
РНС	— реактор с неподвижным слоем катализатора
РОС	— реактор орошаемого слоя
РПС	— реактор с подвижным (движущимся) слоем катализатора
РРТ	— радиальная разность температур
РСС	— реактор с суспендированным слоем
СНГ	— сжиженный нефтяной газ
СНД	— сепаратор низкого давления
СФХ	— сверхкритическая флюидная хроматография
ХСВД	— холодный сепаратор высокого давления
ЦРНС	— циклически переключаемый реактор с неподвижным слоем



## 8. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ НА РАБОТУ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ

*Эстебан Лопес-Салинас и Хайме С. Валенте*

### 8.1. Введение

Тяжелое сырье — это остатки атмосферной или вакуумной перегонки нефти, а также определенные сорта тяжелой нефти, добываемые главным образом в Венесуэле, Мексике и Канаде. Типичные свойства такого сырья — большой удельный вес (плотность), низкое отношение Н/С, значительное содержание углеродистого остатка (коксуемость по Конрадсону — *CCR*) и высокая концентрация асфальтенов и соединений серы, азота, ванадия и никеля. В табл. 8.1 показаны свойства вакуумных остатков нефти, добываемой в перечисленных выше странах. Эти нефти дают большой выход остатка с удельным весом, как правило, ниже  $10^{\circ}API$ . Хорошо известно, что переработка тяжелого сырья с содержанием асфальтенов и металлов выше соответственно 5 %масс. и 150 мг/кг сопровождается отложением кокса и металлов и вызывает серьезные проблемы, связанные с закупоркой пор и потерей активности катализатора.

Ввиду некоторых рыночных и экономических факторов гидропереработка остатков приобретает всё большее значение. Спрос на тяжелое сырье продолжает снижаться, в то время как потребность в моторных топливах — расти. Вместе с тем неуклонное падение объемов добычи легкой нефти означает рост предложения тяжелого сырья. Остатки тяжелых нефтей могут быть облагорожены посредством различных процессов (*Gray*, 1994). Наиболее вредные компоненты тяжелой нефти — это асфальтены и металлы (например, ванадий и никель), концентрирующиеся в нефтяном остатке.

Типичные катализаторы для процессов в неподвижном или кипящем слое — кобальт-молибденовые или никель-молибденовые сульфиды на носителе из  $\gamma$ -оксида алюминия, содержащие 11–14 %масс. молибдена и 2–3 %масс. никеля или кобальта. Суммарный поровый объем алюмооксидной подложки варьируется от 0,5 до 0,9 см<sup>3</sup>/г. Катализатор формуется в виде экструдированных гранул, имеющих форму цилиндра (от 1 до 2 мм в диаметре), трех- и четырехлепестковых стержней или колец. Гранулы катализатора должны иметь высокую механическую прочность (обычно не менее 0,7 кг/мм) и обладать сопротивлением к истиранию, чтобы выдерживать вес вышележащей массы катализатора в реакторе с неподвижным слоем (РНС) и противостоять турбулентности и соударениям в реакторе с кипящим слоем (РКС).

Таблица 8.1

## Свойства вакуумного остатка нефти различных сортов

Сырье	Выход, %об.	Удельный вес, °API	Атомное соотноше- ние Н/С	Асфальте- ны, %масс.	CCR, %масс.	S, %масс.	N, %масс.)	V/Ni, мг/кг
<b>Ближний Восток</b>								
«Кувейтская»	21	7,4	1,48	4,9	19,8	4,78	0,41	103/25
«Гачсаранская»	32	8,8	1,49	6,1	17,5	3,27	0,62	227/72
«Хафджи»	31	4,5	1,42	12,6	23,1	5,55	0,48	152/50
«Тяжелая басранская»	37	3,1	1,38	16,1	25,6	6,12	0,40	211/71
<b>Венесуэла</b>								
«Тиа-Хуана»	33	8,7	1,48	12,5	21,3	3,00	0,60	669/66
«Бачакеро»	59	6,8	1,45	10,3	19,3	3,34	0,65	614/82
«Ориноко»	57	3,0	1,40	16,9	36,2	4,31	0,99	625/147
<b>Канада</b>								
«Ллойдминстер»	43	3,4	1,42	13,8	23,9	5,72	0,62	230/117
<b>Мексика</b>								
«Майя»	45	4,2	1,41	18,1	24,5	4,99	0,78	487/100
<b>Россия</b>								
«Арланская»	35	5,9	1,44	7,8	20,5	4,53	0,72	335/127

Примечание: CCR — углеродистый остаток Конрадсона.

В этой главе рассматривается влияние различных компонентов остатков на работу катализатора в процессах с неподвижным и кипящим слоем катализатора.

## 8.2. Асфальтены

Асфальтены образуют класс веществ полиароматического и полигетероароматического типов и дифференцируются по своей растворимости. Асфальтены растворимы в толуоле, но нерастворимы в таких легких алканах, как *n*-пентан и *n*-гептан. Молекулы асфальтенов имеют слоистые ядра в виде пачек конденсированных ароматических колец, прикрепленных краями к алифатическим цепям или нафтеново-ароматическим кольцам. Конденсированные кольца содержат атомы азота, серы и кислорода, а также (вероятно) комплексы ванадия и никеля. Изучение сложной молекулярной структуры асфальтенов представляет большой интерес. Предполагаемое строение асфальтеновой молекулы показано на рис. 8.1.

Современная нефтяная промышленность существует в условиях растущего спроса на легкие продукты. Для удовлетворения рыночного спроса нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) преобразуют часть своих нефтяных

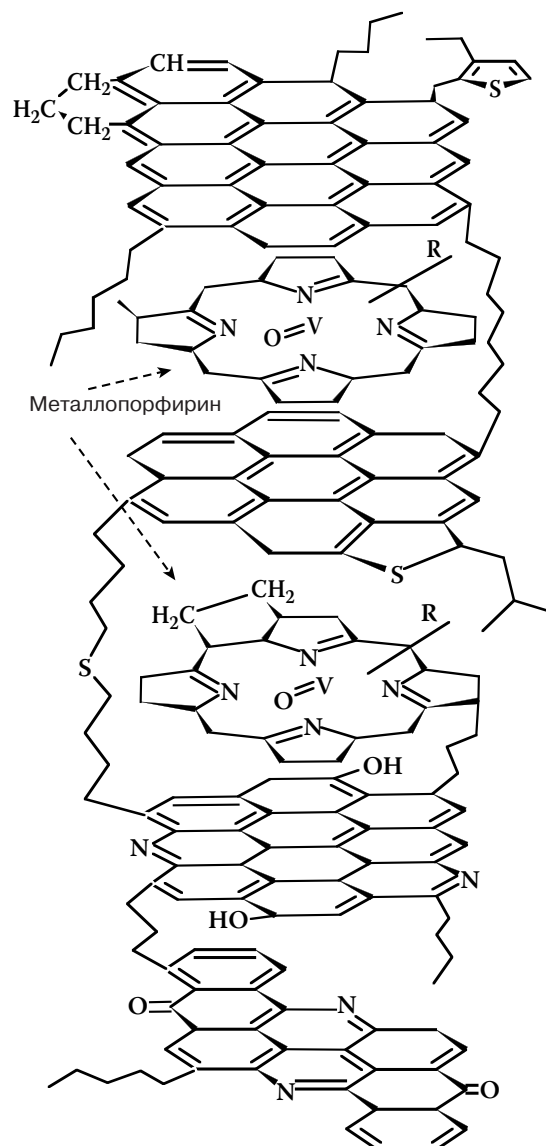


Рис. 8.1. Предполагаемая структура молекул асфальтенов

остатков в легкие фракции. Результат такого превращения — современные тяжелые топлива, содержащие повышенные количества серы, ванадия и асфальтенов.

Асфальтены рассматриваются как часть остаточного сырья. Они образуют нелетучую, высокомолекулярную часть нефти. К тому же, будучи нерастворимыми в гептане, они образуют твердую фазу и в самой нефти. Конденсированные ароматические кольца существуют в виде неоднородных плоских слоев, которые пребывают в нефти в диспергированном состоянии. Однако они

склонны притягиваться друг к другу, образуя агломераты. По строению агломераты напоминают книгу: они имеют вид компактной пачки тонких слоев.

Асфальтены удерживаются в диспергированном состоянии смолами. Проблематичность переработки асфальтенов обусловлена следующими обстоятельствами:

- 1) асфальтены образуют крупнейшую ароматическую часть нефти и являются наиболее высокомолекулярным ее компонентом;
- 2) они не имеют определенной температуры плавления и поэтому остаются в твердом состоянии, что увеличивает углеродистый остаток;
- 3) они агломерируют, образуя структуры в виде слоистых пачек.

Ввиду того что размеры молекул столь тяжелых углеводородов, составляющие от 2,5 до 15 нм (*Dai et al.*, 1990; *Ruckenstein and Tsai*, 1981; *Pfeiffer and Saal*, 1990; *Yen et al.*, 1961), велики по сравнению со средним диаметром пор катализаторов гидроочистки на носителе, затрудненность диффузии в порах сильно ограничивает процесс переработки такого остаточного сырья, снижая производительность катализатора.

Асфальтеновая фракция вакуумного остатка сосредоточивает в себе большую часть гетероатомных и металлоорганических соединений, что видно из табл. 8.2.

Таблица 8.2

Свойства асфальтенов вакуумных остатков нефти различного происхождения

Нефть	Атомное соотношение Н/С	Средняя молекулярная масса	CCR, %масс.	S, %масс.	N, %масс.	V/Ni, мг/кг
«Хафджи»	1,10	5300	58,7	7,54	0,81	608/123
«Бачакеро»	1,11	2700	54,2	4,42	1,72	2880/388
«Ллойдминстер»	1,17	4200	48,9	7,47	1,33	624/317
«Майя»	1,09	3800	53,6	6,92	1,71	1750/347
«Арланская»	1,09	2700	54,7	6,30	1,48	1410/500

Для таких процессов гидропереработки, как *LC-Fining* и *H-Oil*, в которых используются никель-молибденовые или кобальт-молибденовые катализаторы на алюмооксидном носителе, критически важно, чтобы поровая система носителя была максимально доступна для молекул асфальтенов. Чтобы выход легких углеводородных фракций был достаточно велик, молекулы асфальтенов должны диффундировать в поровые каналы и достигнуть активных центров. Первые активные центры, с которыми контактируют молекулы асфальтенов, располагаются в устье пор, где и происходит закупорка отложениями металлов или кокса. Из-за больших размеров молекул асфальтенов эффективный коэффициент их диффузии в поры обычно невелик

и составляет около  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Таким образом, скорости реакций превращения и деме­таллизации ограничены поровой диффузией реагирующих веществ (*Shimura et al.*, 1982).

При гидропереработке асфальтены подвергаются ряду реакций, приводящих к крекингу и гидрированию. В итоге структура асфальтенов меняется (*Zou and Liu*, 1994; *Bartholdy and Andersen*, 2000; *Tojima et al.*, 1998; *Buch et al.*, 2000; *Seki and Kumata*, 2000; *Callejas and Martinez*, 2000; *Kodera et al.*, 2000; *Ancheyta et al.*, 2003; *Bartholdy et al.*, 2001). На химию реакций влияют условия гидропереработки, в первую очередь температура (*Zou and Liu*, 1994; *Bartholdy and Andersen*, 2000; *Tojima et al.*, 1998; *Buch et al.*, 2000; *Seki and Kumata*, 2000; *Callejas and Martinez*, 2000). При температурах ниже 370 °С преобладают реакции гидрирования, тогда как с увеличением температуры до 380 °С и выше начинают доминировать реакции крекинга, вызывающие разрыв боковых алкильных цепей и крекинг нафтенов (*Zou and Liu*, 1994). Интервал от 370 до 390 °С представляет собой своеобразную «переходную область» (*Bartholdy et al.*, 2001). Эта область может зависеть от состава сырья. Например, Анчита и соавторы (*Ancheyta et al.*, 2003) сообщали, что крекинг молекул асфальтенов превалирует при температурах выше 420 °С (*Ancheyta et al.*, 2003). Гидрокрекинг асфальтенов различного вида сырья показывает, что число слоев в структуре уменьшается по мере увеличения глубины превращения, но сама структура остается неизменной (*Zou and Liu*, 1994). Ароматичность асфальтенов, напротив, возрастает с увеличением глубины превращения, а их средняя молекулярная масса при этом снижается (*Zou and Liu*, 1994). Рост ароматичности и снижение молекулярной массы объясняются скорее деалкилированием, а не какими-либо изменениями ароматических колец (*Zou and Liu*, 1994; *Bartholdy and Andersen*, 2000; *Seki and Kumata*, 2000; *Buenrostro-Gonzalez et al.*, 2001).

Недавнее исследование гидропревращения вакуумного остатка ближневосточной нефти (с содержанием асфальтенов 13,2 %масс.), включавшее использование никель-молибденового катализатора на  $\gamma$ -алюмооксидном носителе в условиях, близких к условиям процесса *H-Oil*, показало, что можно достичь 89%-ной глубины превращения асфальтенов. Это свидетельствует о том, что при глубине превращения около 50% непревращенные асфальтены диссоциируют на агрегаты меньшей величины (*Merdrignac et al.*, 2006). Оставшиеся асфальтены были более ароматичными, чем асфальтены сырья, что объяснялось главным образом деалкилированием (*Merdrignac et al.*, 2006).

### 8.3. Изменчивость растворимости асфальтенов

Еще одна особенность асфальтенов, сильно ограничивающая их превращение в более легкие фракции, — нестабильность растворимости. В зависимости от рабочих условий асфальтены в растворе склонны к самоагрегации и про-

являют коллоидное поведение. В литературе предложено несколько моделей для описания столь сложных структур (*Pfeiffer and Saal, 1990; Yen et al., 1961*). Ассоциирование молекул начинается со стекинга (упаковки) ароматических колец (в количестве 4–5 единиц) с образованием первичных частиц, которые ассоциируют далее, образуя коллоидные агрегаты. Основные виды взаимодействий, участвующие в таких механизмах ассоциирования, — водородные и  $\pi$ - $\pi$ -связи. Модель типа «архипелаг» описывает асфальтены как полиароматические молекулы, связанные алкановыми мостиками (*Murgich et al., 1996*).

Из-за сложной химической структуры асфальтенов есть вероятность того, что любые изменения их структурных групп отразятся на их растворимости. Это чревато осаждением асфальтенов в поровой системе катализатора. При повышенных температурах переработки начинает превалировать крекинг, дающий асфальтены меньшей растворимости. Одновременно химическая структура асфальтенов становится более алифатической, из-за чего они хуже растворяют асфальтены. Химический состав асфальтенов влияет на стабильность продукта переработки (*Speight, 2000*). Асфальтены с низким содержанием водорода и высокой ароматичностью агрегируют при меньших концентрациях, чем асфальтены с высоким содержанием водорода и низкой ароматичностью (*Leon et al., 2000*).

Предполагается, что самоагрегация асфальтенов — первый этап образования частиц, осаждающихся из нефти (*Andersen and Birdi, 1991*). Наиболее правдоподобная модель взаимодействия между асфальтенами и более легкими фракциями нефти учитывает как растворимость, так и коллоидное состояние первых (*Park et al., 1994*). В этой модели асфальтены находятся частью в растворенном и частью в коллоидном состоянии. Смолы снижают склонность асфальтенов к самоагрегации и поэтому играют важную роль в повышении растворимости (солюбилизации) асфальтенов.

Выявлена изменчивость растворимости в пределах асфальтеновых фракций. Растворимые и нерастворимые части асфальтенов не обладают ни однородным химическим составом, ни постоянной молекулярной массой (*Anderson and Speight, 1999*). Нерастворимая часть проявляет сильную склонность к агрегации. Асфальтены, выделенные из гидропереработанной нефти, разделяются на два класса по растворимости, причем с ростом температуры концентрация тяжелой и менее растворимой фракции повышается, а стабильность продукта снижается (*Tojima et al., 1998*). Гроэнзин и Мюллинс (*Groenzin and Mullins, 2003*) сообщили, что растворимость субфракций асфальтенов влияет на распределение молекул. Асфальтены широкого химического состава и молекулярной массы более стабильны, чем узко распределенные фракции (*Wang and Buckley, 2003*). Хотя с началом флокуляции осаждаются лишь наименее растворимые асфальтены, химические превращения происходят во всех молекулах асфальтенов (*Rogel et al., 2003*).

#### 8.4. Закоксовывание

Известно, что асфальтены имеют непосредственное отношение к коксообразованию (*Lulic et al.*, 1990). Катализаторы быстро теряют активность в начальный период контакта, когда на активной поверхности отлагается до 25 % масс. кокса, из-за чего ее площадь сокращается примерно на 50% (*Gary and Handwerk*, 1984). Затем скорости деактивации и отложения кокса снижаются, но на катализаторе тем не менее отлагаются значительные количества металлов и кокса (*Gary and Handwerk*, 1984). Высокая начальная скорость коксообразования связана, по-видимому, с адсорбцией асфальтенов на большей части кислотных центров поверхности катализатора (*Absi-Halabi et al.*, 1991). Интенсивная адсорбция обусловлена взаимодействием с азотсодержащими группами, сцепленными с молекулами асфальтенов (*Furimsky*, 1978).

Кокс, отлагающийся на катализаторе, содержит несколько компонентов, которые были охарактеризованы по растворимости (*Mochida et al.*, 1978). Например, установлено, что кокс, образующийся при каталитическом гидрокрекинге вакуумного остатка, содержит 86% фракции, растворимой в гексане, 7% фракции, нерастворимой в гексане, но растворимой в бензоле, 2% фракции, нерастворимой в бензоле и растворимой в тетрагидрофуране и 5% фракции, нерастворимой в тетрагидрофуране. Фракция, растворимая в гексане, состоит, по существу, из длинноцепочных алканов и алкилбензолов, тогда как нерастворимые в гексане фракции являются ароматическими и полярными. Эти результаты дают основание предполагать, что кокс (по крайней мере, какая-то его часть) образуется вследствие гидрокрекинга смол и легких асфальтенов, что приводит к снижению растворяющей способности асфальтенов и их осаждению. Эгьебор и соавторы (*Egiebor et al.*, 1989) пришли к аналогичным результатам после исследования органических остатков на отработанном катализаторе гидропереработки методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) по изотопу  $C^{13}$ . Есть также свидетельства того, что в коксообразовании могут участвовать реакции конденсации-гидрирования, порождающие мезофазные кристаллы (*Beuther and Berrotta*, 1990). Таким образом, кокс может происходить от пиролитического углерода, асфальтеновых фрагментов, осевших из раствора или коллоидов, и тяжелых молекул, образующихся в реакциях конденсации. Из катализатора можно экстрагировать растворителями по меньшей мере часть кокса, отличного от пиролитического углерода, отлагающегося на других катализаторах.

Как термический, так и каталитический кокс образуются при температурах между 400 и 430 °С (*Dautzenberg and De Deken*, 1985). При несколько меньших температурах происходит деалкилирование асфальтенов, оставляющее после себя крупные ароматические структуры, отлагающиеся в виде кокса или его прекурсоров (*Abdul Latif*, 1990).

Минимизация отложения кокса может идти по различным направлениям. Образованию кокса способствует кислотность, но она же является необходимым свойством катализаторов гидроочистки; кислотность должна быть точно сбалансирована. Еще один способ борьбы с отложением асфальтенового кокса — деасфальтизация или введение подходящих растворителей. Асфальтены являются не единственным, но главным источником кокса (*Absi-Halabi et al.*, 1991). Мочида и соавторы (*Mochida et al.*, 1989) предложили использовать в качестве растворителя асфальтенов 1-метилнафталин.

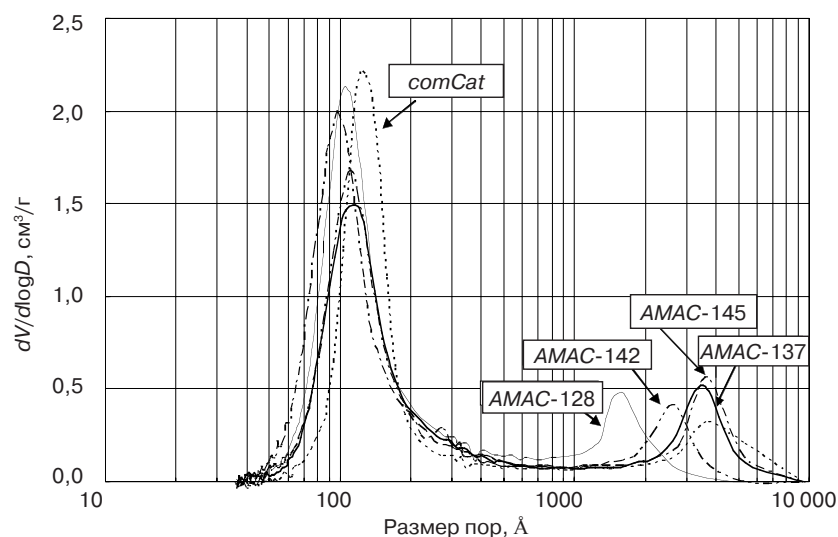
Ввиду того что молекулы асфальтенов и их агрегаты являются громоздкими структурами, а постепенное накопление кокса ведет к закупорке поровой системы, для катализатора гидропереработки нефтяных остатков критически важны оптимальные размеры и распределение размеров пор. Если брать в расчет характерный для асфальтенов разброс молекулярных масс (5000–10 000 а. е. м.), может оказаться желательным широкое распределение размеров пор. Ричардсон и Элли (*Richardson and Alley*, 1975) показали, что при температурах 200–600 °F асфальтены нефти задерживаются порами, размеры которых не превышают 7 нм. Известно, что оптимальный для минимальной деактивации катализатора размер пор близок к 25,0 нм (*Trimm*, 1990). Однако по мере увеличения размеров пор уменьшаются удельная площадь поверхности и число активных центров. Существует идеальный компромисс между приростом активности (обусловленным увеличением удельной поверхности) и ее снижением ввиду диффузионных сопротивлений. Никель-молибденовый катализатор на подложке из  $\gamma$ -оксида алюминия, изготовленной в виде волокон с широким распределением размеров пор при среднем диаметре последних 25,2 нм, показал лучшую активность гидродеметаллизации (ГДМ) атмосферного остатка, чем аналогичный промышленный катализатор (*Ying et al.*, 1985). Катализаторы на волоконном оксиде алюминия отличаются как высокой активностью ГДМ, так и сравнительно продолжительным сроком службы (*Ying et al.*, 1997).

Катализатор гидропереработки тяжелых нефтяных остатков должен иметь такое распределение размеров пор, чтобы поровая система не могла быстро закупориться, а скорость реакции не была ограничена затрудненной диффузией реагентов (например, крупных асфальтеновых молекул) в поры. Однако у катализатора с крупными порами существенно снижена прочность на смятие, особенно при использовании оксида алюминия в качестве подложки (*Knudsen*, 1959).

Эффективный промышленный катализатор должен иметь поровую структуру, специально предназначенную для переработки тяжелого сырья, и механическую прочность, достаточную для практического применения. В 1979 г. был запатентован катализатор превращения асфальтенов на сепиолитовой подложке, химический состав, поровая структура и сопротивление



смятия которого в корне отличались от соответствующих характеристик катализаторов на алюмооксидном носителе (*Takeuchi et al.*, 1983). Сепиолитовые катализаторы более стойки к коксообразованию, чем алюмооксидные, и обладают превосходной способностью крекировать асфальтены и удалять металлы (*Takeuchi et al.*, 1983). Это можно объяснить тем, что образующими элементами сепиолита являются кремний и магний. Следовательно, сепиолит имеет слабо выраженную кислотность и не благоприятствует реакциям коксообразования, в отличие от оксида алюминия. Иноуэ и соавторы (*Inoue et al.*, 1998) сообщали, что для переработки тяжелого сырья хорошо подходят обычные никель-молибденовые катализаторы на смешанном носителе, состоящем из сепиолита и оксида алюминия, полученного в условиях циклического изменения рН. При другом подходе соединением бемита и сажи получали составную подложку, которую затем пропитывали обычными соединениями никеля и кобальта (*Lopez-Salinas et al.*, 2005). Такие бимодальные катализаторы содержали от 8 до 18 % масс. технического углерода (сажи); примерно пятую часть их суммарного порового объема составляли макропоры. Несмотря на известную хрупкость сажи, эти катализаторы показали неплохую прочность на боковое смятие (от 0,7 до 0,9 кг/мм). Распределение размеров пор таких бимодальных катализаторов (около 78% мезопор и 22% макропор) показано на рис. 8.2. Внедрение сажи снижает число и силу кислотных центров оксида алюминия, что, в свою очередь, уменьшает количество осадков и углеродистого остатка по Конрадсону по



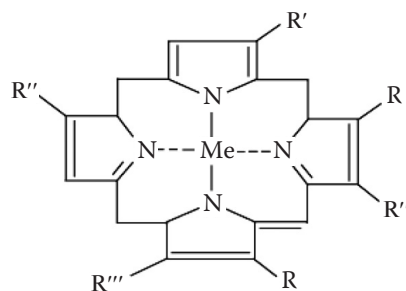
**Рис. 8.2.** Распределение размеров пор катализатора на алюмооксидном носителе, модифицированном техническим углеродом (AMAC), и промышленного катализатора (*comCat*), определенное методом ртутной порометрии. (Из Lopez-Salinas, E. et al., *Catal. Today*, 109: 69, 2005. Публикуется с разрешения правообладателей.)

сравнению с промышленным бимодальным катализатором на чисто алюмооксидной подложке.

### 8.5. Ванадий и никель

Количество металлов в металлосодержащих соединениях тяжелого сырья колеблется от нескольких частей на миллион до нескольких тысяч частей на миллион. Металлы создают множество проблем в нефтепереработке, быстро отравляя, к примеру, катализаторы процессов некоторых типов. Металлы в жидком топливе дают при сжигании золу. Отложение последней приводит к абразивному износу подвижных частей двигателей. Кроме того, зола губительно действует на стенки котлов и печей (*Ali and Abbas, 2006*). В сырье содержатся такие металлы, как натрий, калий, кальций, стронций, литий, медь, серебро, ванадий, марганец, олово, свинец, кобальт, титан, золото, хром и никель. Вещества, частью которых все они являются в составе тяжелого сырья, — это или мыла (представляющие соединения металлов с нафтеновыми кислотами), или сложные металлоорганические соединения — металлопорфирины (*Vokovic, 1978; Yen, 1975*).

Наиболее распространенными и нежелательными металлами являются ванадий и никель. В зависимости от происхождения нефти концентрация ванадия составляет от 0,1 до 1200 мг/кг, а никеля — от остаточных количеств до 200 мг/кг. Предполагается, что ванадий и никель присутствуют в нефти в двух формах: порфириновой и непорфириновой. Порфирины изучены довольно широко. Это объясняется не только их отрицательным влиянием, но и тем, что их используют как геохимические маркеры (*Ali et al., 1993*). Ванадий, никель и железо иногда называют тяжелыми металлами. Тяжелые металлы нефтяных остатков агломерируют в асфальтены в виде порфириновых соединений, показанных на рис. 8.3. Молекулярная масса этих металлопорфиринов составляет от 420 до 520 (*Simanzhenkov and Indem, 2003*).



**Рис. 8.3.** Порфириновые соединения металлов: Me — ванадий, никель или железо. (Из Ali, M.F. and Abbas, S., *Fuel Process. Technol.*, 87: 573, 2006. Публикуется с разрешения правообладателей.)

Переработка тяжелой нефти, содержащей значительные количества металлов, приобретает всё большее значение. Для удаления металлов, склонных скапливаться в остатках перегонки и отрицательно влиять на свойства последних, разработано несколько методов.

Катализаторы облагораживания тяжелой нефти должны обеспечивать активное удаление гетероатомных соединений даже при отложении значительных количеств углерода и металлов (*Zeuthen et al.*, 1995). Эффективность катализатора измеряется его активностью, избирательностью и сроком службы. Любой катализатор рано или поздно приходится регенерировать или заменять (*Trimm*, 1997). Основные причины потери активности катализаторов — отравление, загрязнение и спекание. Иногда имеет место потеря каталитического материала из-за образования и улетучивания компонентов. К примеру, деактивация, вызванная загрязнением коксом, является обратимой; потеря же активности вследствие спекания обычно необратима (*Trimm*, 1997).

Кинетика деактивации выражается следующей обобщенной степенной функцией (*Thomas and Thomas*, 1967; *Bartholomew*, 1984):

$$-dc/dt = kA_s[\text{реагенты, продукты}]^\alpha \eta,$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $A_s$  — удельная поверхность;  $\alpha$  — порядок реакции;  $\eta$  — коэффициент эффективности.

Показатели  $k$  и  $\eta$  отражают химические взаимодействия между катализатором, с одной стороны, и реагентами и продуктами — с другой. Если происходит реакция между компонентом в газовой фазе и катализатором, то химическая природа последнего изменяется и можно ожидать изменения величин  $k$  и  $\alpha$ . Загрязнение приводит к физической блокировке (перекрытию) активной поверхности пор (*Bartholomew*, 1984). Таким образом, загрязнение влияет главным образом на площадь активной поверхности и коэффициент эффективности. Спекание тоже сказывается на этих параметрах; кроме того, изменять свойства катализатора и влиять на величины  $k$  и  $\alpha$  также может термическое разложение вследствие, например, реакций в твердой фазе (*Trimm*, 1997). Несмотря на то что потеря активности катализатора — важное явление, ей не всегда уделялось то внимание, которого она заслуживает. Чтобы свести к минимуму скорость деактивации катализатора, важно выявить причины последней. Отработанные катализаторы нуждаются в безопасной утилизации, так как могут содержать значительные количества тяжелых металлов (*Trimm*, 1991).

Коксообразование и загрязнение катализатора представляют главные проблемы некоторых процессов в жидкой фазе, в особенности применяемых для гидроочистки тяжелой нефти (*Absi-Halabi et al.*, 1991). Иногда нако-

пление (даже значительное) кокса и металлов на катализаторах гидроочистки тяжелой нефти мало отражается на активности последних (*Absi-Halabi et al.*, 1991; *Rostrup-Nielsen and Trimm*, 1977). Однако в большинстве случаев накопление этих веществ приводит к потере активности из-за перекрытия активной поверхности, что является следствием закупорки пор (*Bartholomew*, 1984). Для получения высокого выхода моторных топлив важно уменьшить размеры молекул сырья и удалить из него такие нежелательные вещества, как никель и ванадий. В этих целях применяют как физические, так и химические методы. Физические методы заключаются в деасфальтизации. В этом процессе более легкие фракции отделяют от асфальтенов смешением тяжелого сырья с очень низкокипящим растворителем — пропаном, бутаном или изобутеном. В число химических входят термические процессы (висбрекинг и коксование), а также химическая переработка. Основу термических процессов представляет перераспределение водорода в сырье, направленное на получение легких продуктов, содержащих больше водорода, а также на удаление асфальтенов и металлов в виде кокса или остатка висбрекинга (*Ali and Abbas*, 2006).

Каталитическая гидропереработка тяжелого сырья — это процесс, применяемый для удаления из жидких нефтяных фракций соединений, содержащих азот, серу, кислород или металлы. Снижение содержания металлов осуществляется через процесс ГДМ, в котором молекулы, содержащие атомы металлов, теряют их в реакциях гидрирования.

При выборе катализаторов для очистки остатков руководствуются их активностью и стоимостью. Высокоактивные катализаторы гидрирования обычно состоят из смесей сульфидов кобальта и молибдена (CoMo), никеля и молибдена (NiMo) или никеля и вольфрама (NiW) на алюмооксидном или углеродном носителе (*Weisser and Landa*, 1973), имеющих вид таблеток или шариков. Главная задача катализаторов — способствовать обогащению водородом и предотвращать реакции конденсации и коксования (*Miki et al.*, 1983).

Характер постепенного снижения активности катализаторов показан на рис. 8.4. В начальный период деактивации на катализаторе отлагается до 25 % масс. кокса, а площадь активной поверхности снижается примерно на 50% (*Thakur and Thomas*, 1984). Затем деактивация и закоксовывание замедляются, но при медленной деактивации на катализаторе отлагаются значительные количества металлов и кокса (*Thakur and Thomas*, 1984).

Отложения кокса могут содержать пиролитический углерод, осажденные из раствора фрагменты асфальтенов или тяжелые молекулы, образующиеся в ходе последующих реакций конденсации асфальтенов. Влияние коксообразования на деактивацию катализатора обусловлено отложениями, перекрывающими активную поверхность и закупоривающими поры.

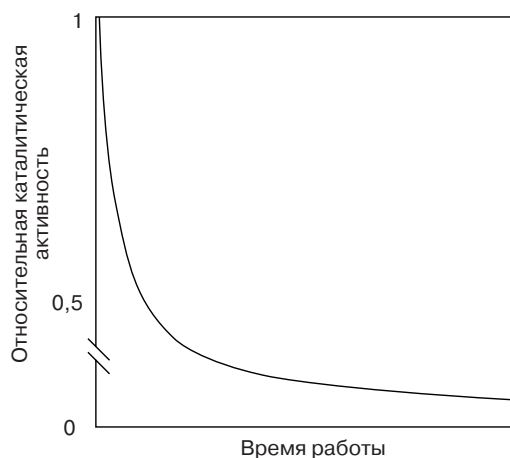
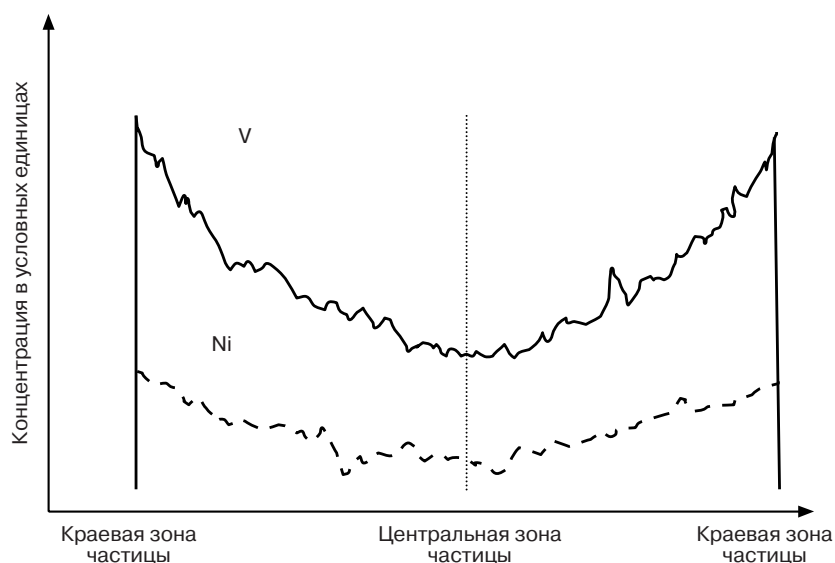


Рис. 8.4. Снижение активности катализаторов со временем работы

При каталитической гидропереработке катализаторы также загрязняются солями металлов, образующимися вследствие ГДМ. Деактивация катализаторов — результат загрязнения скорее коксом, чем металлами, но последние склонны скапливаться на поверхности частиц. Например, если никель и азот отлагаются более-менее равномерно по всему объему частицы, то ванадий концентрируется вблизи ее наружной поверхности (Tamm *et al.*, 1981). На наружной поверхности отлагается и железо, но своим происхождением оно больше обязано металлу технологического оборудования, чем сырью. Сравнительно слабое влияние отложения металлов на деактивацию можно объяснить, если сравнить состав отложений с каталитическим металлом. Один из компонентов отложений — никель, часто присутствующий в свежем катализаторе (Weisser and Landa, 1973). Другой компонент — ванадий, который, как известно, проявляет в составе сульфидов определенную каталитическую активность. Выбор катализатора ГДМ больше определяется пористостью подложки, чем собственной активностью. Так как срок службы катализатора сильно зависит от структурных свойств последнего, пористость выбранной подложки должна быть такой, чтобы катализатор мог работать при высоких уровнях загрязнения ванадием.

Кривые распределения отложений металлов (V и Ni) в частицах отработанного катализатора, измеренные методом рентгеновского электронного микросондирования, показывают, что концентрации ванадия и никеля вблизи краев (наружной поверхности) частиц выше, чем в центре (Pereira *et al.*, 1990; Absi-Halabi *et al.*, 1996; Martínez *et al.*, 1997; Al-Dalama and Stanislaus, 2006). Типичная M-образная форма кривых (рис. 8.5) свидетельствует о том, что металлы склонны отлагаться на наружной поверхности частиц. Никель по сравнению с ванадием более равномерно отлагается во всем объеме частиц (Al-Dalama and Stanislaus, 2006). Различия в форме кривых распределе-



**Рис. 8.5.** Типичные кривые распределения отложений металлов в частицах отработанного катализатора гидропереработки тяжелой нефти, полученные методом рентгеновского электронного микрозондирования

ния могут быть объяснены разной химической активностью и диффузионной способностью молекул прекурсоров этих металлов. Никельсодержащие молекулы в остаточном сырье диффундируют в поры быстрее, чем ванадийсодержащие (*Quan et al.*, 1988). Если гранула катализатора содержит макропоры, концентрации ванадия на краях и в центре отличаются незначительно, но в случае экструдата без макропор различия становятся существенными и кривая распределения приобретает М-образную форму.

Правильное сочетание в подложке технического углерода и оксида алюминия позволит получить бимодальные никель-молибденовые катализаторы, которые при той же механической прочности содержат значительное количество макропор и проявляют активность, менее чувствительную к загрязнению металлами (*Lopez-Salinas et al.*, 2005).

## 8.6. Соединения серы

Суммарное содержание серы в вакуумных остатках обычно составляет от 2 до 7 % масс. (*Wenzel*, 1992; *Han et al.*, 1992). Удаление соединений серы из нефтяных остатков немаловажно для повышения качества производимых легких фракций: чем меньше серы они содержат, тем меньше загрязняют окружающую среду при использовании в качестве топлив; если же они подлежат дальнейшей гидроочистке, то их гидродесульфуризация (ГДС) может осуществляться в менее жестких условиях. Одна из главных реакций гидропревращения — удаление серы из асфальтенов (*Zou and Liu*, 1994; *Takeuchi*

*et al.*, 1983; *Asaoka et al.*, 1983). В реакции превращения легче вступают асфальтены с высоким содержанием серы, чем с низким. Соответственно, сероуглеродные связи слабее, чем углерод-углеродные (*Asaoka et al.*, 1983). При низкой температуре реакций небольшие количества серы могут быть удалены из слабо связанных с асфальтенами алифатических фрагментов, но основная и более трудноудаляемая часть серы содержится в ароматических кольцах (*Zou and Liu*, 1994; *Callejas and Martinez*, 2000). Если суммарная глубина удаления серы менее 50%, то из асфальтенов удаляется незначительное количество последней; содержание серы в асфальтенах существенно снижается в том случае, когда суммарная глубина ее удаления превышает 50% (*Zou and Liu*, 1994). Хотя содержание серы в асфальтенах и снижается с увеличением температуры реакции, величина этого снижения не пропорциональна изменению температуры (*Ancheyta et al.*, 2003).

### 8.7. Соединения азота

Асфальтены и полициклические соединения остаточного сырья содержат гетероциклические соединения азота, которые из-за сильного взаимодействия с кислотными центрами поверхности катализатора проявляют большую склонность к коксообразованию (*Dong et al.*, 1997; *Furimsky*, 1983). Содержание азота в вакуумных остатках составляет от 0,4 до 1,0 %масс., в асфальтенах — от 0,8 до 1,8 %масс. Сообщалось, что практически весь азот в асфальтенах содержится в ароматических кольцах, расположенных внутри молекул асфальтенов (*Mitra-Kirtley et al.*, 1993; *Mullins*, 1995). Эти исследования показали, что азот почти всегда встречается в виде пиррольных или пиридиновых структур. Соединения азота химически менее активны, чем природные соединения серы; отчасти это обусловлено тем, что каталитическое гидродеазотирование протекает, несмотря на термодинамическую неблагоприятность, лишь в направлении гидрирования. В никель-молибденовых и кобальт-молибденовых катализаторах центры гидрирования, по-видимому, отличны от центров гидрогенолиза. Центры гидрирования проявляют бóльшую кислотность и склонны к отравлению в результате адсорбции основных соединений азота; одновременная ГДС дибензотиофена и гидродеазотирование (ГДА) хинолина показали, что последний ингибирует гидрирование ароматических колец (*Sundaram et al.*, 1988). Окисление азота в отработанных катализаторах до собственных оксидов происходит при таких же температурах, как и горение углерода, что говорит о связывании азота с коксом (*Al-Dalama and Stanislaus*, 2006). Однако исследованием отработанных катализаторов методом температурно-программированного окисления было установлено, что соединения азота, адсорбированные на кислотных центрах и под слоем кокса, окисляются при температурах, лишь незначительно превышающих температуру окисления соединений, связанных с коксом (*Al-Dalama and*

*Stanislaus*, 2006). Окисление этих сильно связанных соединений азота начинается, скорее всего, после удаления путем сжигания значительной части кокса. Цойтен и соавторы (*Zeuthen et al.*, 1991) сообщили об аналогичных наблюдениях при исследовании методом температурно-программированного окисления катализаторов гидропереработки, загрязненных соединениями азота.

### **8.8. Заключительные примечания. Принципы разработки перспективных катализаторов**

Очевидно, что при всякой модификации существующих катализаторов или разработке новых для уже существующих процессов необходимо учитывать соотношение между себестоимостью готового катализатора и его преимуществами. Отработанные катализаторы трудно поддаются восстановлению избирательным выщелачиванием загрязняющих металлов, поэтому их лучше всего направить в процессы полного извлечения металлов. Одна из ключевых характеристик перспективных подложек и катализаторов — высокая доля макропор (от 20 до 30% суммарного порового объема) при сохранении высокой механической прочности гранул готового катализатора. Некоторые указанные выше источники показывают, что увеличить макропористость, не снижая при этом механическую прочность, можно применением: 1) не-алюмооксидных носителей; 2) добавок, сочетаемых с оксидом алюминия; 3) оксида алюминия со структурой, отличной от традиционной. Примерами подобных веществ являются, помимо прочих, сепиолит и волоконный оксид алюминия; стоит упомянуть и о композитной подложке из оксида алюминия, модифицированного пиролизным техническим углеродом. Недавно были опубликованы сведения о новых методах приготовления оксида алюминия, позволяющие получать его в мезоструктурированной (*Zhang and Pinnavaia*, 2002), нановолоконной (*Lopez-Salinas et al.*, 2004), нанотрубчатой (*Kuang et al.*, 2003) и нанокапиллярной (*Bokhimi, et al.*, 2005) формах, весьма перспективных как потенциальный материал носителей катализаторов гидропереработки. Кроме того, эти алюмооксидные материалы нового поколения обладают лучшими структурными свойствами и геометрией поверхности, чем традиционные, что может благоприятствовать диспергированию активной фазы (CoMoS и NiMoS) или препятствовать спеканию в условиях процесса.

Первые катализаторы, разработанные для РКС, имели мезопористую подложку из  $\gamma$ -оксида алюминия с одномодальным распределением размеров пор. На наружной поверхности экструдированных частиц такого катализатора концентрировались отложения ванадия и углеродистых материалов, что приводило к преждевременной деактивации. Бимодальные катализаторы второго поколения (содержащие около 80 %об. мезопор и 20 %об.



макропор) отличались более однородным распределением загрязняющих металлов в объеме собственных частиц и, как следствие, более продолжительным сроком службы. Этот прогресс в производстве катализаторов явился доказательством того, насколько важно облегчить диффузию молекул всех компонентов тяжелого сырья, в особенности имеющих большие размеры, созданием оптимальной поровой системы. Оптимальные значения средних размеров мезо- и макропор зависят от конкретных физико-химических свойств данного остаточного сырья: в частности, от содержания асфальтенов, соотношения Н / С в последних, средней молекулярной массы сырья и асфальтенов.

Увеличенный средний размер макропор носителя или их повышенная объемная доля благоприятно сказываются на сроке службы готового катализатора, увеличивая его сопротивление отлагающимся металлам и коксу. Далее, существуют бесспорные доказательства того, что ключевую роль в деактивации катализаторов играет закупорка устьев пор отложениями металлов, кокса или осадков. Неисследованными и требующими решения остаются вопросы поиска способов открытия устьев приповерхностных пор или пассивации таких поровых зон химическими методами, а также связывания мезопор с макропорами. Проблема сохранения высокой каталитической активности в условиях непрерывного отложения металлов и кокса совмещает в себе вопросы химии и переноса реагирующих веществ.

Кислотные центры катализатора гидропереработки играют решающую роль в крекинге тяжелых углеводородов в ценные легкие продукты путем разрыва углерод-углеродных связей, но они же действуют и как центры, на которых сильно адсорбируются и образуют зародыши коксообразования молекулы асфальтенов или их фрагменты, в особенности азотсодержащие. Увеличенное количество или сила кислотных центров обеспечивает, с одной стороны, повышенный выход легких фракций, а с другой — рост количества отложений, что ограничивает возможность манипулирования этим свойством катализатора. По-прежнему требует концептуализации и решения задача поиска путей снижения кислотности в избранных местах частиц катализатора, то есть в устье пор или на наружной поверхности.

## Литература

- Abdul Latif, N. 1990. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 283.
- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., Qamra, A., and Chopra, S. 1996. Effect of presulfiding on the activity and deactivation of hydrotreating catalysts in processing Kuwait vacuum residue. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100, 243.
- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Trimm, D.L. 1991. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Appl. Catal.* 72, 193.
- Al-Dalama, K. and Stanislaus, A. 2006. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units. *Chem. Eng. J.* 120, 33.

- Ali, M.F. and Abbas, S. 2006. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Process. Technol.* 87, 573.
- Ali, M., Pernazowski, H., and Haji, A. 1993. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Energy Fuels* 7, 179.
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., and Marroquin, G. 2003. Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes. *Energy Fuels* 17, 1233.
- Andersen, S.I. and Birdi, K.S. 1991. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 497.
- Anderson, S.I. and Speight, J.G. 1999. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J. Petrol. Sci. Eng.* 22, 53.
- Asaoka, S., Nakata, S., Shiroto, Y., and Takeuchi, C. 1983. Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oils. 2. Study of changes in asphaltene structure during catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 22, 236.
- Bartholdy, J. and Andersen, S.I. 2000. Changes in asphaltene stability during hydrotreating. *Energy Fuels* 14, 52.
- Bartholdy, J., Lauridsen, R., Mejlholm, M., and Andersen, S.I. 2001. Effect of hydrotreatment on product sludge stability. *Energy Fuels* 15, 1059.
- Bartholomew, C.H. 1984. Catalyst deactivation. *Chem. Eng.* November 12, 96.
- Beuther, H. and Berrotta, A.J., 1990. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 179.
- Bokhimi, X., Lima, E., and Valente, J. 2005. Synthesis and characterization of nanocapsules with shells made up of Al13 tridecamers. *J. Phys. Chem. B* 109, 22222.
- Buch, L., Groenzin, H., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S.I., Lira, C., and Mullins, O.C. 2000. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. *Fuels* 14, 52.
- Buenrostro-Gonzalez, E., Groenzin, H., and Mullins, O.C. 2001. The overriding chemical principles that define asphaltenes. *Energy Fuels* 15, 972.
- Callejas, M.A. and Martinez, M.T. 2000. Hydroprocessing of a Maya residue. 1. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions. *Energy Fuels* 14, 1304.
- Dai, P.S.E., Sherwood, D.E., and Matrin, B.R. 1990. Effect of diffusion on resid hydrodesulfurization activity. *Chem. Eng. Sci.* 45, 2625.
- Dautzenberg, F.M. and De Deken, J.C. 1985. Modes of operation in hydrometallization. Preprint. *Div. Petrol. Chem. ACS*, 30, 8.
- Dong, D., Jeong, S., and Massot, F.E. 1997. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catal. Today* 37, 267.
- Egiebor, N.O., Gary, M.R., and Cyr, N. 1989. 13C-NMR characterization of organic residues on spent hydroprocessing, hydrocracking and demetallization catalysts. *Appl. Catal.* 55, 81.
- Furimsky, E. 1978. Chemical origin of coke deposited on catalyst surface. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17, 329.
- Furimsky, E. 1983. Thermochemical and mechanistic aspects of removal of sulphur, nitrogen and oxygen from petroleum. *Erdol Kohle* 36, 518.
- Gary, J.H. and Handwerk, G.E. 1984. *Petroleum Refining*. Marcel Dekker, New York.
- Gray, M.R. 1994. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. Marcel Dekker, New York.
- Groenzin, H. and Mullins, O.C. 2003. Molecular size of asphaltene solubility fractions. *Energy Fuels* 17, 498.
- Han, C., Liao, S., and Liu, Z. 1992. Hydrocracking for high quality oil products and petrochemical feedstocks. In *Proceedings of the International Symposium on Heavy Oil and*

- Residue Upgrading and Utilization*, C. Han and C. His (Eds.). International Academic, Beijing, p. 67.
- Inoue, S.-I., Takatsuka, V., Wada, Y., Nakata, S.-I., and Ono, T. 1998. New concept for catalysts of asphaltene conversion. *Catal. Today* 43, 225.
- Knudsen, F.P. 1959. Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size. *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 376.
- Kodera, Y., Kondo, T., Saito, I., Saito, Y., and Ukegawa, K. 2000. Continuous-distribution kinetic analysis for asphaltene hydrocracking. *Energy Fuels* 14, 291.
- Kuang, D., Fang, Y., Liu, H., Frommen, C., and Fenske, D. 2003. Fabrication of boehmite ALOOH and  $\gamma$ -alumina via a soft solution route. *J. Mater. Chem.* 13, 660.
- Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., and Torres, G. 2000. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy Fuels* 14, 6.
- Lopez-Salinas, E., Espinosa, J.G., Hernandez-Cortez, J.G., Sanchez-Valente, J., and Nagira, J. 2005. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydro-conversion of Mexican 538°C+ vacuum residue. *Catal. Today* 109, 69.
- Lopez-Salinas, E., Munoz-Lopez, J.A., Hernandez-Cortez, J.G., Sanchez-Valente, J., and Toledo-Antonio, A. 2004. Properties of Alumina Nanofibers Obtained by pH Swing Method. Paper presented at Proceedings of the International Congress on Catalysis, Paris, July 11–16.
- Lulic, P., Zen-Cevics, S., Melder, H., and Derdic, D. 1990. The relation between the quality of catalyst and feedstock in the hydrotreating process. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 451.
- Martinez, M.T., Jimenez, J.M., Callejas, M.A., Gomez, F.J., Rial, C., and Carbo, E. 1997. Characterization of aged catalyst from hydrotreating petroleum residue. In *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Froment, G.F., Delmon, B., Grange, P. (Eds.). Elsevier Science, Amsterdam, pp. 311–321.
- Merdignac, I., Quoineaud, A.A., and Gauthier, T. 2006. Evolution of asphaltene structure during hydroconversion conditions. *Energy Fuels*, 20, 2028.
- Miki, Y., Yamadaya, S., Oba, M., and Sugimoto, Y. 1983. Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil. *J. Catal.* 83, 371.
- Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.C., Elp, J.V., George, S.J., Chen, J., and Cramer, S.P. 1993. Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 252.
- Mochida, I., Zhao, Y.Z., and Sakanishi, K. 1978. Catalyst deactivation during the hydrotreatment of asphaltene in an Australian brown coal liquid. *Fuel* 67, 1101.
- Mochida, I., Zhao, Y.Z., Sakanishi, K., Yamamoto, I., Tokashima, H.A., and Vemura, S.J. 1989. Structure and properties of sludges produced in the catalytic hydrocracking of vacuum residue. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 418.
- Mullins, O.C. 1995. In *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Sheu, E.Y., Mullins, O.C. (Eds.). Plenum Press, New York, pp. 53–96.
- Murgich, J., Rodriguez, J.M., and Aray, Y. 1996. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy Fuels* 10, 68.
- Park, S.J., Escobedo, J., and Amansoori, G. 1994. In *Asphaltenes and Asphalts*, Vol. 1, Yen, T.F., Chilingarian, G.V. (Eds.). Elsevier Science B.V., New York, p. 179.
- Pereira, C.J., Beekman, J.W., Cheng, W.-C., and Suarez, W. 1990. Metal deposition in hydrotreating catalysts. 2. Comparison with experiment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 520.
- Pfeiffer, J.P. Saal, R.N. 1990. Asphaltic bitumen as a colloid system. *J. Phys. Chem.* 44, 139.
- Quan, R.J., Wane, R.A., Hung, C.W., and Wei, J. 1988. *Adv. Chem. Eng.* 14, 95.

- Richardson, R.R. and Alley, S.K. 1975. Hydrocracking and hydrotreating. In *Consideration of Catalyst Pore Structure and Asphaltenic Sulfur in the Desulfurization of Resids*, ACS Symposium Series 20. ACS, Washington, DC, p. 136.
- Rogel, E., Leon, O., Contreras, E., Carbognani, L., Torres, G., Espidel, J., and Zambrano, A. 2003. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques. *Energy Fuels* 17, 1583.
- Rostrup-Nielsen, J.R. and Trimm, D.L. 1977. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *J. Catal.* 48, 155.
- Ruckenstein, E. and Tsai, M.C. 1981. Optimum pore size for the catalytic conversion of large molecules. *AIChE J.* 27, 697.
- Seki, H. and Kumata, F. 2000. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy Fuels* 14, 980.
- Shimura, M., Shiroto, Y., and Takeuchi, C. 1982. The Effect of Catalyst Pore Structure on the Hydrotreating of Heavy Oils. Paper presented at ACS Symposium on Catalyst and Related Subjects, Las Vegas, March 30.
- Simanzhenkov, V. and Indem, R. 2003. *Crude Oil Chemistry*. Marcel Dekker, New York.
- Speight, J.G. 2000. *The Desulphurization of Heavy Oils and Residua*. Marcel Dekker, New York, p. 159.
- Sundaram, K.M., Katzer, J.R., and Bischoff, J.B. 1988. Modeling of hydroprocessing reactions. *Chem. Eng. Comm.* 71, 53.
- Takeuchi, C., Fukui, Y., Nakamura, M., and Shiroto, Y. 1983. Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oils. 1. Processing of heavy oils by catalytic hydroprocessing and solvent deasphalting. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22, 236.
- Tamm, P.W., Harnsberfer, H.F., and Bridge, A.G. 1981. Effects of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 20, 262.
- Thakur, D.S. and Thomas, M.G. 1984. Catalyst deactivation during direct coal liquefaction: a review. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23, 349.
- Thomas, J.M. and Thomas, W.J. 1967. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, New York.
- Tojima, M., Sahara, S., Imamura, M., and Furuta, A. 1998. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catal. Today* 43, 347.
- Trimm, D.L. 1990. In *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, Trimm, D.L., Akashah, S., Absi-Halabi, M., Bishara, A. (Eds.). Elsevier Science, Amsterdam, p. 41.
- Trimm, D.L. 1997. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. (Eds.). Wiley-VCH, Weinheim, Germany, chap. 7.
- Tynan, E.C. and Yen, T.F. 1969. Association of Vanadium chelates in petroleum asphaltenes as studied by ESR. *Fuel* 43, 191.
- Vokovic, V. 1978. *Trace Elements in Petroleum*. Petroleum Publishing Company, Oklahoma City, OK.
- Wang, J. and Buckley, J.S. 2003. Asphaltene stability in crude oil and aromatic solvents: the influence of oil composition. *Energy Fuels* 17, 1445.
- Weisser, O. and Landa, L. 1973. *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*. Pergamon, Oxford.
- Wenzel, F.W. 1992. VEBA-COMBI-cracking, a commercial route for bottom of the barrel upgrading. In *Proceedings of the International Symposium on Heavy Oil and Residue Upgrading and Utilization*, Han, C., His, C. (Eds.). International Academic, Beijing, p. 185.

- Yen, T.F. 1975. *The Role of Trace Metals in Petroleum*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Yen, T.F., Erdman, J.G., and Pollack, S.S. 1961. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction. *Anal. Chem.* 33, 1587.
- Ying, Z.-S., Gevert, B., Otterstedt, J.-E., and Sterte, J. 1985. Large-pore catalysts for hydroprocessing of residual oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1566.
- Ying, Z.-S., Gevert, B., Otterstedt, J.-E., and Sterte, J. 1997. Hydrodemetallisation of residual oil with catalysts using fibrillar alumina as carrier material. *Appl. Catal. A Gen.* 153, 69.
- Zeuthen, P., Blom, P., and Massoth, F.E. 1991. Characterization of nitrogen on aged hydroprocessing catalysts by temperature-programmed oxidation. *Appl. Catal.* 78, 265.
- Zeuthen, P., Cooper, B.H., Clark, F.T., and Arters, D. 1995. Characterization and deactivation studies of spent resid catalyst from ebullating bed service. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 755.
- Zhang, Z. and Pinnavaia, T. 2002. Mesoporous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with a lathlike framework morphology. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12295.
- Zou, R. and Liu, L. 1994. In *Asphaltenes and Asphalts*, Vol. 1, Yen, T.F. and Chilingarian, G.V. (Eds.). Elsevier Science B.V. New York, p. 339.