

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ-ЗА ОТЛОЖЕНИЯ КОКСА В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТА

© 2022 г. Abarasi Hart<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical and Biological Engineering, the University of Sheffield, Sir Robert Hadfield Building, Sheffield, S1 3JD, UK

\*E-mail: Abarasi.hart@sheffield.ac.uk; hartabarasi@yahoo.com

Поступила в редакцию 7 сентября 2021 г.

После доработки 30 ноября 2021 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Одной из многообещающих технологий одновременного извлечения и повышения качества тяжелой нефти является новая технология прямой закачки воздуха для создания фронта внутрислоевого горения (THAI) в сочетании с процессом каталитического обогащения в условиях пласта (CAPRI). Благодаря процессу CAPRI добываемая нефть частично обогащается до средней или даже до легкой нефти с увеличением плотности на 3°–7° по классификации Американского института нефти (API), снижением вязкости на 70–90% и повышением степени извлечения исходных слоевых запасов нефти на 70–85%. Однако при этом существенно снижается активность катализатора из-за закрытия активных центров и закупорки пор в результате отложений кокса и тяжелых металлов. В данном обзоре рассмотрены методы продления активного периода катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти в условиях пласта в ходе процесса THAI, чтобы восполнить имеющийся в течение длительного времени пробел и использовать его в качестве руководства для разработки недорогого катализатора с целью улучшения экономических показателей процесса. Для определения направления будущих исследований были сформулированы и изучены несколько подходов, в частности, с использованием структурированного защитного слоя, наноразмерного катализатора, сконструированного носителя катализатора и размеров пор, отсортированного по размерам слоя катализатора, добавления водорода, водородно-донорных растворителей и паровых сред для подавления коксообразования при каталитическом обогащении тяжелой нефти. Помимо соображений по структуре катализатора для обогащения нефти в условиях пласта, в исследовании также обсуждаются условия эксплуатации и среда обогащения, которые сводят к минимуму коксообразование и оптимизируют срок службы катализатора в процессе THAI–CAPRI и в таких аналогичных процессах, как гравитационное дренирование посредством закачки пара (SAGD).

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, процесс THAI–CAPRI, снижение активности катализатора, коксообразование, извлечение нефти, каталитическое обогащение в условиях пласта

**DOI:** 10.31857/S0028242122050021, **EDN:** JDCJZW

Процесс индустриализации широко распространяется благодаря использованию нефти. Энергия – важное звено мировой экономики, и нефть является основным источником продуктивной части мировой энергии. Потребление нефти тесно связано с валовым внутренним продуктом (ВВП) [1]. Сегодня активно развивается разведка низкоугле-

родных энергетических ресурсов и возобновляемых источников энергии, но в то же время в этот переходный период приходится сталкиваться с сокращением поставок обычной легкой нефти, что переключает внимание на богатые запасы тяжелой нефти и нефтеносных песков. В настоящее время около 53.3% мировых запасов нефти представле-

но тяжелой нефтью, сверхтяжелой нефтью, битумом и горючими сланцами [2]. По мере того, как запасы обычной легкой нефти продолжают снижаться, извлечение и интеграция тяжелой нефти в существующие нефтеперерабатывающие заводы будут увеличиваться, это необходимо для поддержки экономики и удовлетворения растущего спроса на энергию. Известно, что тяжелая нефть содержит значительное количество гетероатомов, таких как сера и азот, примеси металлов (например, Ni и V) в виде металлоорганических соединений, а также большое количество высокомолекулярных соединений, в частности, асфальтенов и смол, придающих тяжелой нефти высокую вязкость, при том что их плотность не превышает  $20^\circ$  по классификации Американского института нефти (API) [3–7]. Обычно качество нефти повышают, подвергая тяжелую нефть первоначальному обогащению для улучшения соотношения Н/С и ее свойств при одновременном снижении содержания примесей. Низкое отношение Н/С приводит к ингибированию реакции каталитического обогащения и снижению активности катализатора из-за образования кокса и отложения гетероатомов и металлоорганических компонентов [6].

Основным способом извлечения тяжелой нефти является термическое воздействие на пласт, либо нагнетание пара, либо создание внутрислоевого движущегося очага горения. Однако, чтобы свести к минимуму воздействие этих процессов на окружающую среду, лучше одновременно проводить обогащение в условиях пласта в процессе термического извлечения. Это может быть достигнуто за счет сочетания новой технологии прямой закачки воздуха для создания фронта внутрислоевого горения (THAI) с дополнительным процессом каталитического обогащения в условиях пласта (CAPRI) [8–10]. Обычно для этого используются катализаторы гидроочистки – кобальт-молибденовые (Co–Mo), никель-молибденовые (Ni–Mo), никель-вольфрамовые (Ni–W) и др., нанесенные на оксид алюминия [6]. Было обнаружено, что катализатор быстро теряет активность в течение короткого времени из-за отложения кокса и таких загрязняющих примесей, как S, N, Ni, V и т. д., присутствующих в тяжелой нефти [4, 6, 7, 11]. Снижение активности катализатора при обогащении тяжелой нефти происходит в основном из-за отложения

кокса в результате выделения несгоревших частиц углерода и металлов; это приводит к закрытию активных центров и закупорке устья пор, сокращая срок службы катализатора [7, 12, 13]. К факторам снижения активности катализатора относятся отравление, спекание, истирание, эрозия и образование нагара [14, 15]. При использовании технологии обогащения в условиях пласта продление срока службы катализатора может быть достигнуто за счет разработки устойчивого катализатора, конфигурации процесса и схемы контакта, оптимизации процессов для предотвращения или замедления снижения активности катализатора и улучшения обогащения реакционной среды водородом.

Снижение активности катализатора неизбежно, но его можно замедлить за счет структуры катализатора в сочетании с оптимизацией процесса, чтобы обеспечить достаточное время обработки и улучшить экономические показатели. Снижение активности катализатора при каталитическом обогащении зависит как от сложности состава и наличия примесей в тяжелой нефти, так и от условий процесса [15]. Однако сохранение катализатором активности и избирательной реакционной способности в течение значительного периода времени, имеет практическое и экономическое значение. Это связано с необходимостью технической остановки промышленного процесса для замены потерявшего активность катализатора и высокой стоимостью его замены, которая может исчисляться миллиардами долларов в год. В большинстве процессов каталитического крекинга в нефтяной промышленности активность катализатора существенно зависит от отложения кокса, которое вызывает закрытие каталитических активных центров, закупорку пор и, как следствие, потерю активности катализатора [13]. Это влияет на процесс обогащения нефти и избирательную способность катализатора, а также вызывает изменение качества продукта. По мере снижения активности катализатора при внутрислоевом каталитическом обогащении тяжелой нефти или во время процессов THAI–CAPRI или SAGD катализатор претерпевает структурные, текстурные и морфологические изменения, а также теряет со временем каталитическую активность и избирательную способность [14–16]. Закупорка устьев пор катализатора в результате отложения асфальтенов и кокса приводит к неполному использованию

активных центров внутренней части катализатора [14]. В результате отложений, занимающих большую часть объема пор, активизируется коксообразование. Это вызывает изменение геометрии пор, ограничивая доступ внутрь катализатора за счет диффузии [17]. Следовательно, сам процесс внутрипластового горения может вызвать термическое разложение, а именно, спекание катализатора, которое приводит к его разрушению пористой структуры и деформации поверхности. Подробный обзор механизмов снижения активности катализатора опубликован в [14–16]. Однако скорость снижения активности зависит от природы и характеристик тяжелой нефти, условий реакции и режима работы реактора (катализатор с неподвижным слоем, диспергированный наноразмерный катализатор). Как правило, снижение активности катализатора, вызванное отложением кокса, является обратимым и может быть подавлено. А при снижении активности катализатора из-за отложения присутствующих в тяжелом сырье металлов, таких как Ni и V, восстановление активности катализатора сопряжено с большими трудностями [18].

После того как гранулы катализатора помещают в горизонтальную добывающую скважину, макромолекулярные частицы постепенно накапливаются и закупоривают поверхностный слой катализатора, что приводит к коксообразованию и постепенному падению давления, замедляя реакции и препятствуя молекулярной диффузии реагентов [19, 20]. Аналогичным образом инкапсулирование коксом нанодисперсного катализатора для обогащения тяжелой нефти в условиях пласта приводит к быстрому снижению активности катализатора, что также приведет к его замене. На степень снижения активности катализатора большое влияние оказывают свойства тяжелой нефти, характеристики катализатора (например, размер частиц, распределение пор по размерам, сила кислотных центров, форма и т. д.) и рабочие условия. Снижение активности катализатора происходит довольно быстро из-за свойств тяжелой нефти, что указывает на необходимость разработки недорогих катализаторов и обеспечения медленного снижения активности катализатора вследствие образования кокса. Снижение активности катализатора связано также с отложением кокса и металлов, закрытием активных центров и закупориванием устьев пор, хемосорбцией тяжелых ме-

таллов и спеканием, вызванным внутрипластовым горением [4]. Поскольку либо большая часть гранул катализатора вводится в горизонтальные добывающие скважины, либо диспергированный наноразмерный катализатор инкапсулируется коксом и теряет свою активность, стоимость катализаторов значительно влияет на общую экономическую эффективность обогащения в условиях пласта. Таким образом, структура катализатора имеет решающее значение для замедления снижения его активности, вызванного коксом, а достижение диапазона плотности от 28° до 38° по API расширяет потенциальный рынок для обогащенной тяжелой нефти на несколько порядков.

В данной статье приведен обзор современной литературы о механизмах снижения активности катализатора и методах сведения ее к минимуму из-за отложения кокса во время процесса THAI–CAPRI, используемого для извлечения и обогащения тяжелой нефти в условиях пласта. Освещены такие направления активных исследований в этой области, как разработка недорогих катализаторов, подавление коксообразования и повышение качества фракций дистиллятного топлива.

### КОНЦЕПЦИЯ ПРОЦЕССА THAI–CAPRI

Тяжелую нефть и битум труднее извлекать и перерабатывать, чем обычную легкую нефть. Были внедрены следующие технологии: моделирование циклического закачивания пара (CSS), гравитационный дренаж с применением пара (SAGD), внутрипластовое горение и THAI (прямая закачка воздуха для создания фронта внутрипластового горения). Узким местом технологий, связанных с закачкой пара, является потребность в большом количестве газа и воды для производства пара, потери тепла в пласте и необходимость дорогостоящего обогащения поверхности перед переработкой. Концепция процесса THAI была разработана в 1990-х годах группой повышения нефтеотдачи в Университете Бата (University of Bath) [21] и впервые испытана на практике в начале 2005 г. компанией Petrobank Ltd. в Кристина-Лейк, Альберта, Канада (Christina Lake, Alberta) [22]. THAI представляет собой процесс термического повышения нефтеотдачи пласта (EOR), который объединяет внутрипластовое горение с горизонтальной продуктивной

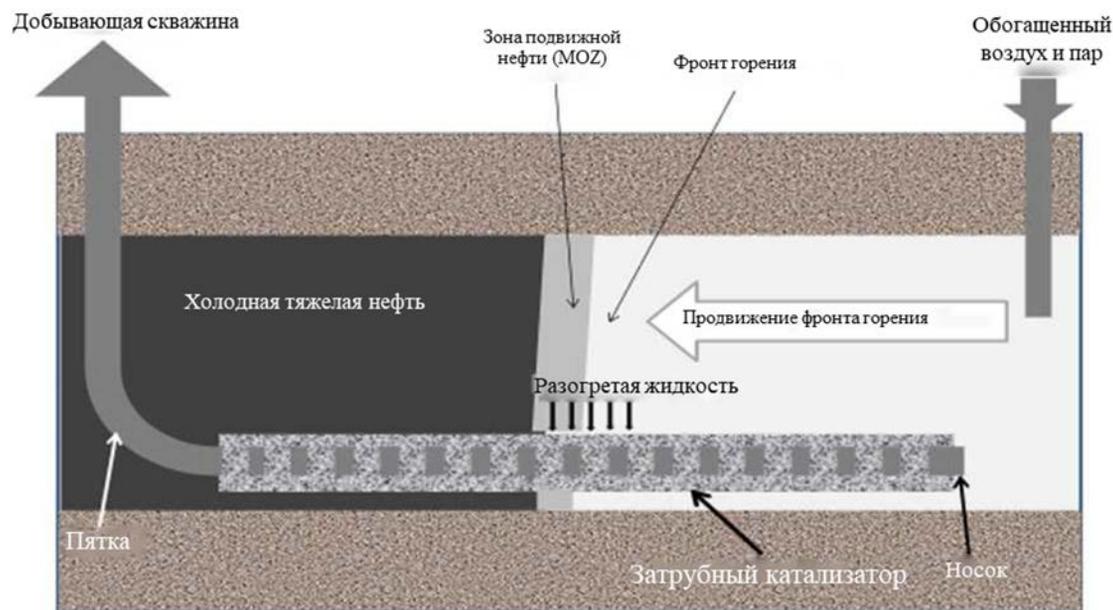


Рис. 1. Схематическое изображение процесса THAI-CAPRI.

скважиной (рис. 1) [23]. Инициирование процесса осуществляется путем сжигания небольшой части нефти в пласте, что позволяет высвободить тепловую энергию реакции горения, которая происходит между обогащенным воздухом и углеводородами. В результате непрерывной закачки воздуха фронт горения распространяется от носка к пятке горизонтальной добывающей скважины [24]. На рис. 1 и 2 показано, как подвижная разогретая

нефть перед фронтом горения стекает вниз под действием силы тяжести в горизонтальную добывающую скважину.

Для дальнейшего обогащения нефти практически до легкой в условиях пласта Институт добычи нефти (PRI), Калгари, Канада, в сотрудничестве с группой повышения нефтеотдачи Университета Бата разработал в 1998 г. метод CAPRI (CAlytic upgrading PRocess In situ – процесс каталитического обогащения в условиях пласта), который является каталитическим вариантом процесса THAI. Первоначально метод CAPRI включал введение слоя гранулированного катализатора между концентрическими обсадными трубами с щелевыми отверстиями горизонтальной добывающей скважины (скважин), как показано на рис. 1 и 2 [25, 26]. Однако в последнее время появились сообщения о применении дисперсного наноразмерного катализатора для процесса каталитического обогащения в условиях пласта [5]. Тепло для поддержания данного процесса обеспечивается за счет закачки пара или внутрипластового горения. Топливом для зоны горения является кокс, полученный в результате пиролиза тяжелой нефти. Горение снижает вязкость нефти, способствует ее обогащению в условиях пласта и обеспечивает мобильность нефти

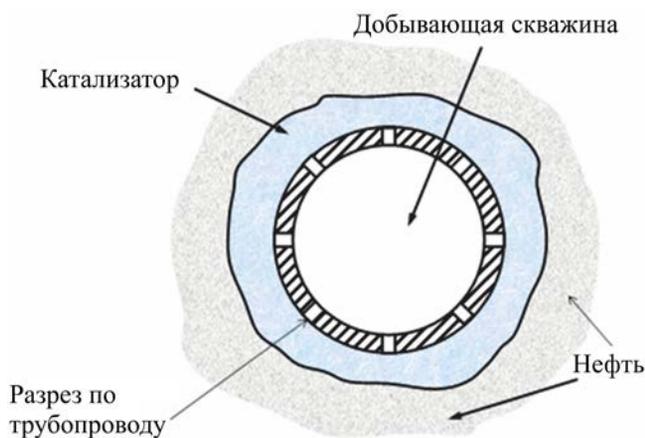


Рис. 2. Разрез добывающей скважины с гравинабивным слоем катализатора [3, 4].

для добычи [7, 25]. Несмотря на то, что в процессе ТНАИ осаждающийся кокс является топливом, по мере протекания разогретой нефти над слоем катализатора или диспергированным нанокатализатором происходит дополнительное обогащение, а катализатор быстро теряет свою активность [7]. Эта концепция и ее возможности были подтверждены моделированием, лабораторными и полевыми испытаниями [8–10, 25, 27, 28]. Оценка проектов процессов ТНАИ и SAGD на Керрбертском (Kerrobert) месторождении показала, что пиковый уровень добычи нефти при использовании процесса ТНАИ составил около  $0.06 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м})$ , что ниже, чем значение аналогичной характеристики при применении процесса SAGD, составившее  $0.3 \text{ м}^3/(\text{сут} \cdot \text{м})$  [28]. Однако оценка качества нефти, добытой в ходе испытаний в полевых условиях с помощью процесса ТНАИ, продемонстрировала обогащение с повышением плотности до  $5^\circ \text{ API}$ , в то время как нефть, добытая с применением процесса SAGD, показала лишь незначительное обогащение [28]. Лабораторный эксперимент по сжиганию в ходе процесса ТНАИ–САРРИ доказывает, что в зависимости от среды обогащения и условий процесса может быть достигнуто повышение плотности до  $10^\circ \text{ API}$  со снижением вязкости более чем на 80% [6, 7, 10]. Полученное дополнительное повышение плотности на  $5^\circ \text{ API}$  достигается за счет встроенного каталитического обогащения.

Кроме того, в работе Xia и Greaves [25] было проведено исследование тяжелой нефти Wolf Lake с использованием двух катализаторов гидродесульфуризации (HDS), Ni–Mo/глинозем и Co–Mo/глинозем, и трехмерной физической модели процесса ТНАИ–САРРИ при температурах  $500\text{--}600^\circ \text{C}$ . Использование только одного процесса ТНАИ привело к увеличению плотности добываемой нефти примерно на  $10^\circ \text{ API}$ , а включение процесса САРРИ – к дополнительному увеличению плотности на  $4^\circ\text{--}7^\circ \text{ API}$  и вязкости на  $10 \text{ мПа} \cdot \text{с}$  при температуре  $20^\circ \text{C}$ . В 2002 г. в работе Xia и др. [10] был смоделирован процесс ТНАИ–САРРИ с помощью серии трехмерных экспериментов с камерами сгорания с использованием ллойдминстерской (Lloydminster) тяжелой нефти ( $11.9^\circ \text{ API}$ ) и катализатора Co–Mo/глинозем в диапазоне температур  $500\text{--}550^\circ \text{C}$ . В ходе экспериментов было извлечено около 79% исходных пластовых запасов нефти

(ООИР), при этом плотность нефти увеличилась до  $23^\circ \text{ API}$ , а вязкость снизилась до  $20\text{--}30 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ . Эти результаты доказывают, что каталитическое обогащение в условиях пласта потенциально может превратить тяжелую нефть в среднюю или даже легкую за один этап с одновременной минимизацией углеродного следа.

Для имитации и создания реальных условий пласта в работе [25] были проведены лабораторные исследования при температуре в диапазоне  $400\text{--}600^\circ \text{C}$ , аналогичном диапазону температур в зоне подвижной нефти (MOZ) перед фронтом горения, и типичном пластовом давлении в диапазоне  $30\text{--}50 \text{ бар}$ . Реакция пиролиза, происходящая в коксе и зоне MOZ, обеспечивает тепло, которое требуется для поддержания процесса САРРИ. К основным химическим реакциям процесса относятся термический крекинг, окисление кокса, окисление тяжелого остатка, выделение углерода, присоединение водорода, газификация углеводородов и реакция конверсии водяного газа [25–31]. К двум основным направлениям химических реакций, которые можно использовать для обогащения тяжелой нефти, относятся присоединение водорода и выделение углерода [30]. Помимо реакций внутрипластового горения также происходит внутрипластовая газификация, которая, наряду с реакцией конверсии водяного газа, считается источником водорода в свободном состоянии в условиях пласта [29, 31]. Реакция газификации превращает неподвижный углеводород и осажденный кокс в синтез-газ, преимущественно  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [29]. В результате внутрипластовой газификации высвобожденный водород становится сореагентом, помогающим блокировать свободные радикалы и реакции гидрирования на стадии САРРИ, когда разогретая нефть проходит сквозь слой катализатора перед извлечением через добывающую скважину. Такие химические реакции являются комбинированными, поскольку они связаны с одновременным переносом тепла, массы и импульса в многофазной системе газ–нефть–вода–твердые фазы в матрице горных пород. Пиролиз нефти приводит к образованию кокса, являющегося реакционноспособным компонентом твердой фазы [29–31]. Основными химическими реакциями, происходящими в зоне горения, являются пиролиз и термический крекинг нефти, гетерогенное горение и газификация

**Таблица 1.** Реакции, происходящие во время процесса TNAI [29, 32]

Реакция	Описание	Стехиометрия
R1	Низкотемпературное окисление	Легкая нефть + 3.43 O <sub>2</sub> → 0.47 тяжелая нефть
R2	Низкотемпературное окисление	Тяжелая нефть + 7.51 O <sub>2</sub> → 101.54 кокс
R3	Пиролиз	Легкая нефть → 0.37 тяжелая нефть
R4	Пиролиз	Тяжелая нефть → 11.89 кокс + летучие вещества
R5	Горение кокса	Кокс + 1.23 O <sub>2</sub> → 0.90 CO <sub>2</sub> + 0.1 CO + 0.56 H <sub>2</sub> O
R6	Паровая газификация	Кокс + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO
R7	Реакция Будуара	Кокс + CO <sub>2</sub> → 2CO
R8	Гидрогазификация	Кокс + 2H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>4</sub>
R9	Горение	H <sub>2</sub> + 0.5O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O
R10	Горение	CO + 0.5O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>
R11	Горение	CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
R12	Горение	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> → 0.97 CO + CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
R13	Горение	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> + n/2O <sub>2</sub> → nCO + (n + 1) H <sub>2</sub> , n > 2
R14	Конверсия водяного газа	CO + H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>
R15	Паровой риформинг метана	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ CO + 3H <sub>2</sub>
R16	Паровой риформинг	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> + nH <sub>2</sub> O ↔ nCO + (2n + 1) H <sub>2</sub> , n ≥ 2

кокса и горение летучих веществ в газовой фазе. Однако при наличии кислорода перед фронтом горения при температуре в диапазоне 350–600°C происходит низкотемпературное окисление (LTO), в результате которого могут образовываться смолы и асфальтены/кокс [10, 25, 29, 32]. При температурах более 600°C происходит высокотемпературное окисление (HTO) и возникают гетерогенные реакции кокса с кислородом, водяным паром и CO<sub>2</sub> [29, 32]. В табл. 1 показаны основные химические реакции, которые происходят во время процесса TNAI, установленные в работе Karadia и др. [32] на основе пиролиза битума Атабаски (Athabasca). Эти реакции использовались при моделировании процессов TNAI и внутрипластового горения [29].

#### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ И СНИЖЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ TNAI–CAPRI

Реакции каталитического обогащения, которым подвергаются различные классы углеводородов, присутствующих в тяжелой нефти, подробно описаны в работе [4]. Катализаторы, используемые для обогащения тяжелой нефти, в основном представляют собой катализаторы гидроочистки (HDT), которые содержат Ni–Mo, Co–Mo, Ni–W и т. д. на подложке из глинозема, кремнезема или алюмоси-

ликата и активированного угля. Эти катализаторы продемонстрировали способность к катализу реакций гидрокрекинга, гидродесульфуризации (HDS), гидроденитрогенизации (HDN), гидродеметаллизации (HDM) и устранению коксумости по Конрадсону (Conradson Carbon Removal – HDCCR), преобразованию асфальтенов в присутствии водорода при высокой температуре (375–425°C) и высоком давлении в диапазоне 500–2000 фунт/дюйм<sup>2</sup> [20, 30, 33].

Эффективность катализатора зависит от состава тяжелой нефти, продолжительности ее контакта с катализатором, физико-химических свойств катализатора и рабочих условий [3, 4]. Кислотный центр носителя катализатора отвечает за функциональные возможности крекинга, особенно за разрыв связи C–C, в то время как импрегнированные металлы, в частности Ni, Co, W и Mo, отвечают за реакции гидрирования/дегидрирования и переноса водорода [11, 34, 35]. Активность катализатора со временем снижается из-за ослабления кислотных центров в результате поглощения примесей и крекинга, закоксовывания активных центров и закупорки устьев пор [13, 36]. Подвижная горячая нефть, которая была подвергнута термическому обогащению в результате выделения тепла в ходе реакции окислительного горения перед фронтом

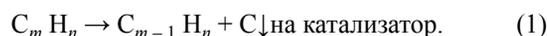
горения в процессе ТНАИ, впоследствии подвергается каталитическому обогащению при прохождении через слой катализатора (см. рис. 1) [7–9]. Эти сложные одновременные процессы приводят к отложению кокса, вызывая снижение каталитической активности и, в то же время, нарастающее снижение качества обогащенной нефти. Однако, поскольку данные процессы осуществляются внутри скважины, восстановление активности катализатора в условиях пласта сопряжено со значительными трудностями. При этом было продемонстрировано, что отложение кокса может привести к закупорке слоя катализатора [3, 4, 7]. Производственные затраты на замену катализатора, простои и остановку технологических процессов могут составлять миллиарды долларов в год. Следовательно, необходимо свести к минимуму коксообразование и одновременно повысить степень обогащения и долговечность катализатора. Компоненты тяжелой нефти ускоряют снижение активности катализатора [37]. Большинство из них, подобно асфальтенам и смолам, являются известными прекурсорами кокса, которые при отложении сокращают срок службы катализатора из-за закрытия активных центров и закупорки пор [13]. Таким образом, как показано на рис. 3 [38, 39], при каталитическом обогащении тяжелой нефти происходит гораздо более сильное коксообразование, чем при гидроочистке дистиллятов/нафты [37].

Результаты исследования, описанные в работе Ванегее и др. [40], показали, что коксообразование уменьшается в следующем порядке: асфальтены > смолы > ароматические соединения > насыщенные соединения. Следовательно, тяжелая нефть с высокой долей асфальтенов проявляет большую склонность к закоксовыванию по сравнению с легкой нефтью. Быстрое снижение активности катализатора на ранней стадии обогащения вызвано потерей объема пор и удельной площади поверхности из-за начального отложения кокса [41]. Уменьшение объема пор и площади поверхности составляет около 40–50% [41]. Отложение кокса может быть смоделировано либо как избирательная модель снижения активности в зависимости от времени, либо как неизбирательный подход, который является эмпирическим и достаточно сложным для точного измерения содержания кокса в катализаторе во время процесса обогащения нефти [42]. Коли-



Рис. 3. Фотография катализатора, закоксованного и потерявшего активность в процессе ТНАИ–САРИ [38].

чество кокса, образующегося при обогащении тяжелой нефти, значительно превышает количество металлов, присутствующих в ней, поэтому интенсивное коксообразование является основной причиной снижения активности катализатора в процессе ТНАИ–САРИ [7, 13]. Закупорка устьев пор и закрытие слоя катализатора (рис. 3) могут привести к остановке процесса. Поэтому основным способом обогащения тяжелой нефти является выделение углерода, как показано в уравнении (1) [37]:



Процесс выделения углерода усиливается и ускоряется при высоких температурах (выше 420°C), что указывает на чувствительность коксообразования к температуре [7, 20]. Кроме того, рабочее давление оказывает большое влияние на осаждение металлов [43]. Снижение активности, вызванное выделением углерода, происходит в три этапа:

1) первоначальное снижение активности в основном связано с быстрым отложением и накоплением асфальтенов и кокса в мелких порах, что приводит к потере 40–50% микропористости и площади поверхности [20];

2) естественное снижение каталитической активности в результате постепенного нарастания коксового слоя, закрытия активных центров и отло-

жения металлов, что ограничивает доступ к активным центрам катализатора [13];

3) физическая блокировка и закупорка устьев пор катализатора и закрытие пустот слоя и межпоровых пустот коксом [44].

Как следствие, в процессе THAI–CAPRI будет наблюдаться потеря каталитической активности и увеличение перепада давления. В работе Hart [13] сообщается о подробном исследовании влияния отложения кокса на микроструктуру катализатора с использованием методов порометрии (измерения пористости). В работе Leuva и др. [11] сообщается, что чем сильнее кислотные центры катализатора, тем выше коксообразование. Механизмы и пути снижения активности гетерогенных катализаторов описываются в работе [45].

К проблемам использования обычных катализаторов гидроочистки (HDT) для обогащения нефти в условиях пласта относят узкие поры, которые сильно ограничивают реакции деметаллизации и вызывают внутридиффузионное торможение молекул тяжелой нефти [18]. Полиароматические углеводороды, смолы и асфальтены, которые, как известно, являются прекурсорами кокса, с трудом диффундируют в узкие поры таких обычно используемых катализаторов гидроочистки, как Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вызывая закрытие активных центров и блокирование устьев пор [13, 46, 47]. Это свидетельствует о том, что степень ограничения диффузии в порах либо изнутри наружу, либо снаружи внутрь в ходе реакции деметаллизации определяет зону осаждения металлов внутри катализатора. Следовательно, срок службы катализатора обусловлен объемом пор, доступным для размещения металлов, осаждаемых из тяжелой нефти, в дополнение к происходящему одновременно с этим отложению кокса. Как следствие, срок службы катализатора истекает, когда пустоты и устья пор полностью закупориваются отложениями кокса и металлов [13, 47]. Количество образующегося кокса и степень снижения активности катализатора зависят от содержания асфальтенов, металлоорганических соединений в тяжелой нефти, условий переработки и физико-химических свойств катализатора [3, 4, 20, 46]. Однако срок службы катализатора определяется его способностью выдерживать снижение активности, возникающее из-за отложения кокса и металлов. Таким образом, критиче-

скими факторами, которые следует учитывать при разработке катализатора, являются его характеристики (размер пор, размер гранул и сила кислотных центров), стоимость и условия производственного процесса [7, 13, 14, 36, 37].

#### МИНИМИЗАЦИЯ СНИЖЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ THAI–CAPRI

Несмотря на успешное подтверждение концепции процесса THAI–CAPRI в лабораторных условиях, при моделировании и в ходе пробных эксплуатационных испытаний [8, 9] по-прежнему приходится сталкиваться с проблемой снижения активности катализатора из-за отложений кокса. Вследствие снижения активности катализатора в процессе THAI–CAPRI возникают две основные проблемы: достижение оптимальных рабочих условий для замедления снижения активности катализатора и сложность определения, каким образом и когда производить его регенерацию или утилизацию. Известно, что основными причинами снижения активности катализатора являются коксообразование и отложение металлов [13]. Ввиду этого средства контроля и замедления снижения активности катализатора в процессе THAI–CAPRI могли бы улучшить экономические показатели процесса и обеспечить его признание в нефтяной промышленности. Поэтому были предложены следующие (см. ниже) способы увеличения срока службы катализатора за счет подавления коксообразования.

**Использование структурированного защитного слоя.** Правильно сконструированный защитный слой для улавливания загрязняющих веществ и частиц расщепления асфальтенов, распределенный поверх слоя катализатора, может значительно замедлить снижение активности этого катализатора (рис. 4). На рис. 5 показан типичный структурированный материал защитного слоя, способный обеспечить расщепление и улавливание таких прекурсоров кокса, как асфальтены. Это материал с высокой макропористостью, который действует как фильтр для улавливания частиц, а также способствует распаду макромолекул на мелкие фрагменты перед слоем катализатора [19]. Среда защитного слоя, размещенного поверх слоя катализатора, уменьшает накопление загрязняющих веществ, защищает нижний слой катализатора при про-

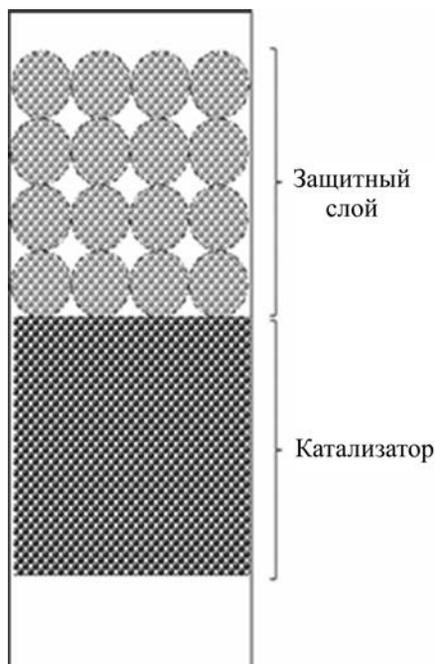


Рис. 4. Иллюстрация системы защитного слоя.

хождении нефти через него и продлевает срок его службы. Благодаря уменьшению количества загрязняющих частиц, прекурсоров кокса и содержания металлоорганических соединений в тяжелой нефти до того, как она достигнет зоны катализатора, процесс может продолжаться в течение значительного периода времени. Загрязняющие вещества и тяжелые металлы осаждаются (улавливаются) в среде защитного слоя с довольно крупными порами. Это значительно уменьшает коксообразование и отложение металлов в зоне катализатора, располагающегося под защитным слоем. Кроме того, осаждение в порах защитного слоя загрязняющих примесей, которые могли бы закупорить катализатор, помогает свести к минимуму рост перепада давления. Защитный слой может также выступать в качестве мягкого катализатора деме­таллизации, помогая уменьшить отравление катализаторов содержащимися в нефти металлоорганическими соединениями таких металлов, как V, Ni и т. д. [43, 48].

Хорошо известно, что такие высокомолекулярные соединения тяжелой нефти, как смолы и асфальтены, в значительной степени способствуют коксообразованию. В свете этого в работе Hart и др. [6] описывается исследование структурированного

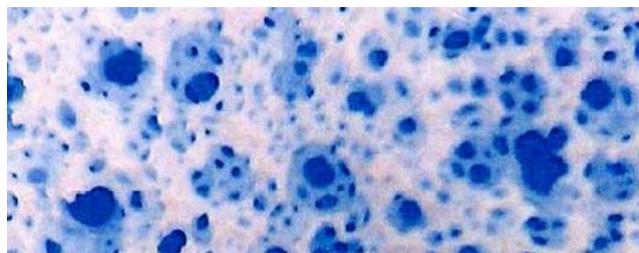


Рис. 5. Типичная внутренняя структура среды защитного слоя [19].

активированного угля (удельная площадь поверхности 819.92 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор 412 нм) в качестве защитного слоя при каталитическом обогащении тяжелой нефти. Защитный слой был введен поверх слоя катализатора (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для предотвращения преждевременного снижения активности катализатора из-за осаждения асфальтенов в результате изменений температуры и давления во время каталитического обогащения. Было обнаружено, что размещение защитного слоя из активированного угля значительно замедляет снижение активности катализатора, поскольку он адсорбирует макромолекулы в тяжелой нефти до того, как они попадают в слой активного катализатора. Кроме того, активированный уголь обладает сильным сродством к высокомолекулярным веществам и избирательно адсорбирует большинство асфальтенов, металлоорганических соединений и других прекурсоров кокса. В результате наблюдалось дополнительное увеличение плотности на 2° API, по сравнению с системой без защитного слоя из активированного угля, а активность катализатора сохранялась в течение дополнительных 9 ч [6]. При этом в системе без защитного слоя плотность добываемой нефти в градусах API значительно снижалась вскоре после начала реакции и достигала наименьшего значения через 3.5 ч [6]. Важно, что количество кокса, отложившегося на катализаторе, было значительно снижено и составило примерно 20 мас. % по сравнению с количеством кокса 57.4 мас. %, наблюдаемым без использования структурированного защитного слоя из активированного угля [6]. Следовательно, размещение защитного слоя перед слоем катализатора может значительно минимизировать снижение его активности из-за образования кокса.

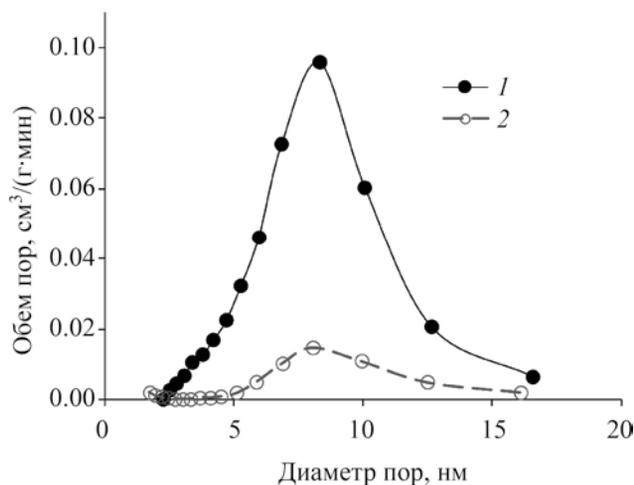


Рис. 6. Свежий (1) и закоксованный (2) катализаторы обогащения тяжелой нефти Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Специализированная защита катализатора и распределение пор по размерам.** Основной причиной снижения активности катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти является отложение кокса и тяжелых металлов [49, 50]. Размер пор оказывает весьма существенное влияние на срок службы катализатора, поскольку они влияют на диффузию молекул. Так как тяжелая нефть содержит высокомолекулярные частицы, при узком распределении пор по размерам ожидается ограничение диффузии в порах и, как следствие, может произойти закрытие активных центров и закупорка пор, начиная с микропор, при одновременном сужении мезо- и макропор, как показано на рис. 6. Очевидно, что поры размером менее 5 нм оказываются полностью закрытыми, их объем равен нулю. При этом большие поры сужаются из-за отложения кокса или асфальтенов. Отложение посторонних примесей внутри мезопор препятствует молекулярной диффузии в порах и замедляет скорость реакции, так что зона массопереноса становится слишком большой. Усовершенствованная технология защиты катализатора с адаптированным распределением пор по размерам может обеспечить большую устойчивость к отложениям кокса и металлов до того, как проявится снижение активности [19]. Это максимально увеличивает дисперсию активных металлов и обеспечивает доступ к активным центрам, способствуя десульфуризации, деметаллизации и деароматизации гетероатомов

тяжелой нефти, металлоорганических соединений и компонентов асфальтенов. Кроме того, адекватный контроль таких технологических условий, как температура и давление, может помочь свести к минимуму количество кокса, образующегося во время операций.

Разработка и использование высокопористых катализаторов с широким диапазоном пористости и целостностью структуры позволили бы уменьшить загрязнение катализатора и осаждение металлов, вызванное микропорами и узкими мезопорами, что происходит с используемым в настоящее время катализатором гидроочистки (HDT). Крупные поры в катализаторе допускают частичное отравление, продлевая тем самым активность и срок службы катализатора; кроме того, обеспечивается постепенное восстановление неотравленной/загрязненной части катализатора [18]. Исследования, проведенные в работе Sekhar [51], показывают, что катализатор для гидрокрекинга тяжелой нефти и битума с диаметром пор в диапазоне 7–20 нм продемонстрировал более высокую активность и увеличенный срок службы по сравнению с катализатором с размером пор 3–7 нм. Это указывает на то, что распределение пор по размерам играет ключевую роль в снижении активности катализатора, при этом большие поры обеспечивают меньшее ограничение диффузии и/или уменьшают размер гранул катализатора [46, 52]. Ограничение диффузии, вызванное малыми порами, отрицательно влияет на срок службы катализатора, поскольку механизм снижения активности катализатора при каталитическом обогащении тяжелой нефти заключается в основном в закрытии активных центров, сужении устьев пор и их закупорке [13, 49, 52]. Это ограничивает доступ реагентов внутрь катализатора. Детальное описание роли пор катализатора и размера гранул при снижении активности можно найти в работах Chang и Crynes [46] и Adam и др. [52]. Недавно в работе [13] сообщалось о снижении активности катализатора из-за отложения кокса в микроструктуре обычного катализатора гидроочистки (Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), используемого на нефтеперерабатывающем заводе.

**Комбинация различных марок катализаторов.** Тяжелая нефть содержит различные компоненты, в частности, асфальтены, смолы, ароматические соединения, насыщенные углеводороды,

гетероатомы (например, S, N и т. д.) и металлоорганические соединения, содержащие тяжелые металлы (например, Ni, V и т. д.). Эти компоненты отрицательно влияют на активность катализатора, вызывая ее снижение. Загрязнение и закоксовывание в наиболее неблагоприятных условиях ограничивают активность катализатора в основном слое, что потенциально снижает окупаемость инвестиций в катализаторы. Использование комбинации катализаторов различных марок вместо одного в реакторной цепочке, когда, например, высокоактивный катализатор с ограниченной устойчивостью к металлам располагается на выходе, а за ним следуют катализаторы, обладающие высокой устойчивостью к отложению металлов, для обогащения металлоорганических соединений, присутствующих в нефти, а также способные справиться с дезактивацией из-за осаждения сульфидов металлов, вызванных реакциями деме­таллизации и десульфуризации, может защитить катализатор, располагающийся ниже по потоку [18]. Типичное расположение и конфигурация каталитического слоя показаны на рис. 7.

В зависимости от исходного сырья и загрязняющих веществ система катализаторов может быть адаптирована для улавливания макромолекулярных частиц или твердых частиц, загрязняющих фильтры веществ и каталитических ядов, таких как тяжелые металлы (Ni, V и т. д.) и гетероатомы (S, N и т. д.), а также для нейтрализации прекурсоров кокса. Дополнительной проблемой, возникающей при каталитическом обогащении тяжелой нефти, является повышенный перепад давления, вызванный отложениями асфальтенов и кокса в слое катализатора [7]. Это постепенно снижает объемную долю пор в слое, обычно большую во входной части реактора. Закупорка слоя может быть вызвана твердыми частицами, полимеризацией и конденсацией смол и асфальтенов, а также отложением кокса в результате крекинга тяжелой нефти в частично обогащенную нефть [3, 7]. Технология ранжированного каталитического слоя (рис. 7), может быть адаптирована и сконструирована с постепенным переходом от катализаторов с более крупными частицами к катализаторам с более мелкими частицами. Слой катализаторов различных размеров, форм и разнообразных инертных и активных материалов с различными размерами пор, объемами пор, пло-

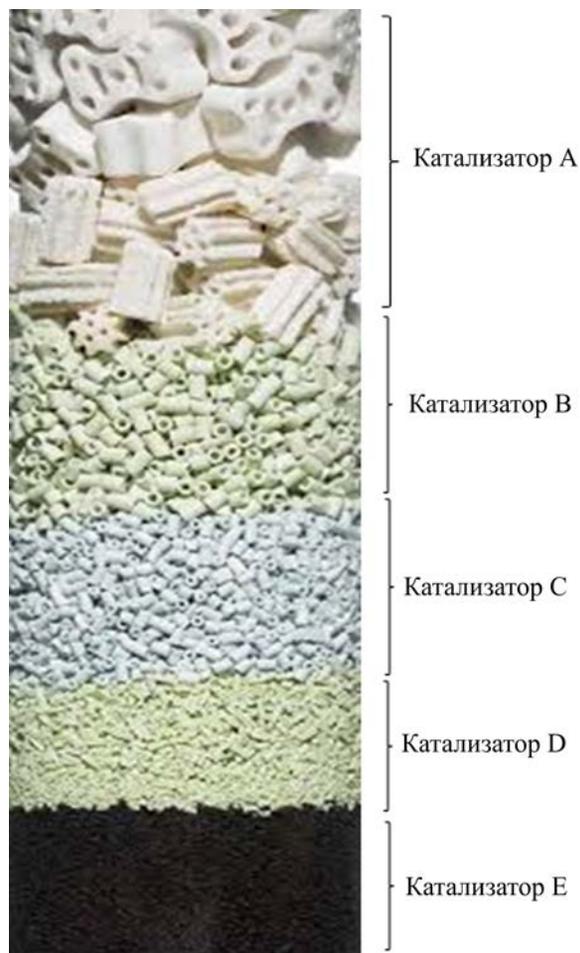


Рис. 7. Комбинация различных слоев катализаторов.

щадями поверхности, активностью и сродством к определенным загрязняющим веществам и молекулам может быть разработан и сконструирован в строгом соответствии с конкретными параметрами исходной тяжелой нефти. Выбирая катализаторы различных форм и размеров, можно регулировать объемную долю пор в слое, чтобы получить слой с переменным фильтрующим эффектом сверху вниз, тем самым максимально повышая улавливающую способность слоя катализатора. При каталитическом обогащении тяжелой нефти сильные кислотные центры и высокая каталитическая активность увеличивают коксообразование [34]. Чтобы регулировать уровень каталитической реакции вдоль слоя и ограничить образование кокса, каталитическую активность инертного верхнего материала можно постепенно снижать до основного каталитического

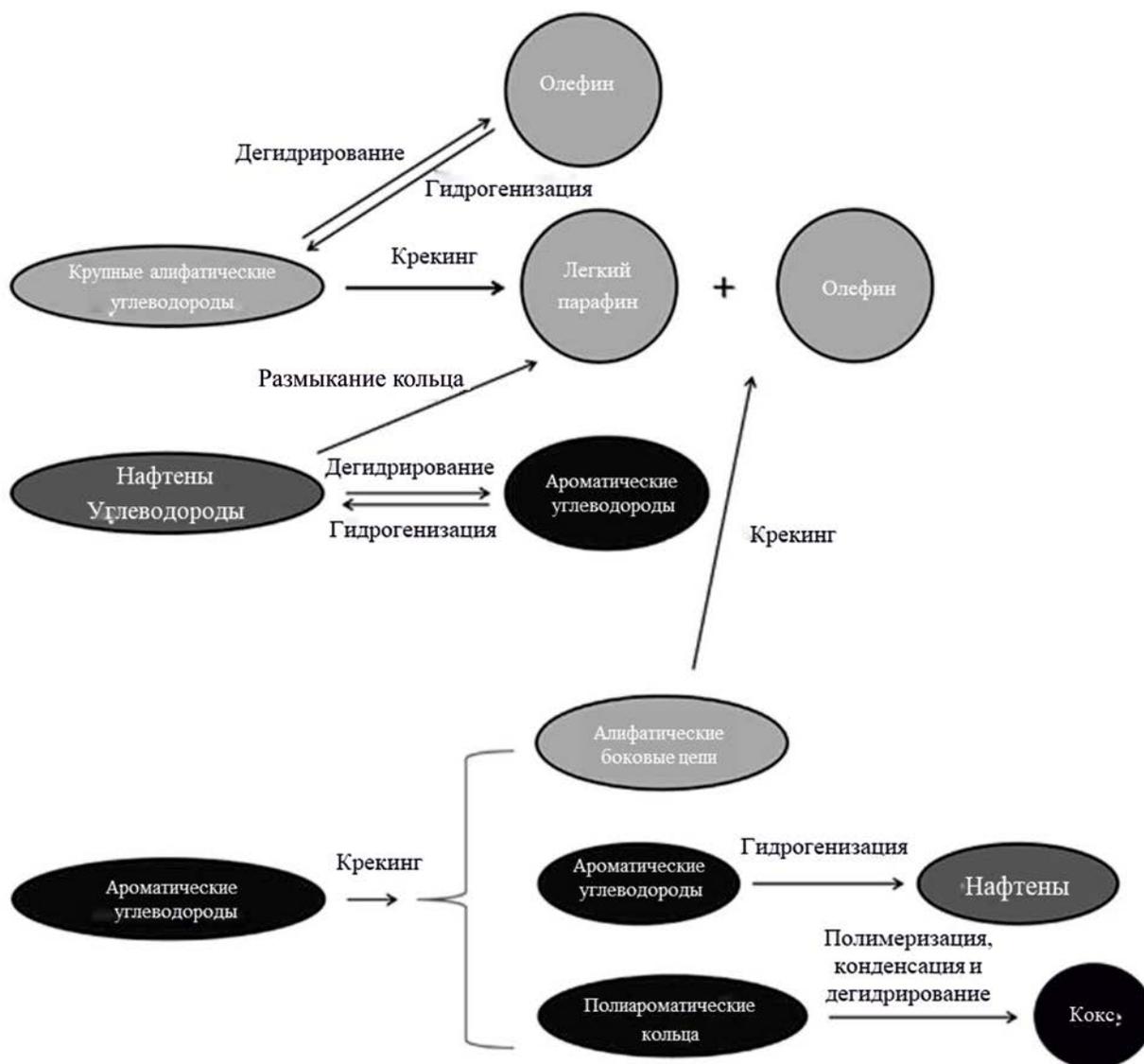
слоя (т. е. от инертного до высокоактивного). Сведение коксообразования к минимуму способствует значительному увеличению срока службы катализатора. С точки зрения сортировки по размеру пор катализатора, большие поры могут занимать верхнюю часть первого слоя катализатора (т.е. от очень больших до пор меньшего размера), в котором металлоорганические соединения, типа порфириновых и непорфириновых структур никеля и ванадия, будут иметь доступ через поры к активным центрам катализатора, быстро распадаясь с образованием сульфидов металлов. Однако, если поры маленькие, происходит закупорка их устьев и сокращается срок службы катализатора [35].

**Добавление водорода и водородно-донорный растворитель.** Известно, что тяжелая нефть имеет низкое отношение Н/С по сравнению с легкой нефтью. Таким образом, суть обогащения состоит в том, чтобы либо уменьшить содержание углерода, либо увеличить содержание водорода в дополнение к уменьшению количества таких гетероатомов, как сера и азот, а также преобразовать металлоорганические компоненты. Каталитическое обогащение тяжелой нефти в среде водорода включает сложные реакции, инициируемые термическим крекингом связей С–С, С–Н и С-гетероатом, в дополнение к гидрокрекингу и гидрированию полиароматических соединений. Поскольку каталитическое обогащение за счет чрезмерного выделения углерода вызывает закоксовывание катализатора, это приводит к быстрому снижению его активности [13]. Что касается снижения активности катализатора из-за отложения кокса, то одним из способов подавления коксообразования при каталитическом обогащении тяжелой нефти является добавление водорода для насыщения олефинов, ароматических соединений, полиароматических углеводородов и, следовательно, для ограничения и остановки реакций свободнорадикальной полимеризации с одновременным уменьшением отщепления водорода от адсорбированных молекул углеводородов [35]. Гипотеза заключалась в том, что водород будет облегчать разрыв свободнорадикальных углеводородных цепей, образующихся во время крекинга, гидрировать ароматические и полиароматические соединения, способствовать десорбции продуктов крекинга с поверхности катализатора, минимизировать образование олефинов и их реакции поли-

меризации и конденсации, а также способствовать реакциям гидродесульфурзации и гидродеметаллизации. Ожидается, что все это будет увеличивать содержание водорода в обогащенной нефти, одновременно подавляя коксообразование и удаляя такие загрязняющие вещества, как сера и тяжелые металлы [50]. На рис. 8 представлены пути реакций при каталитическом обогащении с водородом и без него. Без добавления водорода усиливаются реакции, приводящие к коксообразованию, в том числе дегидрирование, полимеризация и конденсация ароматических соединений в полиядерные ароматические соединения и, в конечном счете, закоксовывание [3, 4, 50].

Сообщалось, что использование газообразного водорода замедляет снижение активности катализатора вследствие закоксовывания на 5–17%, тем самым продлевая срок его службы [7, 53, 54]. Это вызвано тем, что присутствие газообразного водорода способствует реакциям гидропроцесса, таким как, реакции гидрокрекинга и гидрогенизации, а также реакциям гидроочистки, ответственным за удаление из тяжелой нефти серы и таких тяжелых металлов, как ванадий и никель. Кроме того, удаление значительного количества серо- (S) и азотсодержащих (N) компонентов, присутствующих в тяжелой нефти, с помощью избирательной гидродесульфурзации (HDS) и гидроденитрификации (HDN), соответственно, является одним из наиболее важных и сложных аспектов каталитического обогащения тяжелой нефти [2].

Транспортировка газообразного водорода в резервуар с тяжелой нефтью может быть рискованной, дорогостоящей и опасной операцией. В связи с этим внимание исследователей переключилось на носители водорода, в частности, на полициклические органические соединения, хранение, транспортировка и высвобождение водорода из которых, как известно, осуществляется более безопасным и экономичным способом [55]. Аналогичным образом, полициклические органические растворители растворяют высокомолекулярные соединения тяжелой нефти, предотвращая их осаждение, но при этом они подвергаются распаду на более мелкие фрагменты, которые немедленно гидрируются водородом, выделяемым самим водородно-донорным растворителем [35, 56]. В качестве примера обычно используемых полициклических органических со-



**Рис. 8.** Крекинг алифатических, нафтенных и ароматических соединений тяжелой нефти в отсутствие и в присутствии водорода [50].

единений можно привести циклогексан, декалин и тетралин. Они продемонстрировали возможность высвобождения водорода при температуре 250–425°C посредством механизма дегидрирования в количествах, необходимых для реакций гидрокрекинга, гидрирования и гидроочистки (т. е. для удаления гетероатомов и тяжелых металлов из нефти). В работе Hart и др. [35] сообщалось, что снижение коксообразования при использовании тетралина и декалина сравнимо с использованием реакционной среды газообразного водорода при отношении

растворителя к нефти 0.4 (г/г). Однако было доказано, что циклогексан и декалин подавляют коксообразование намного лучше, чем сам газообразный водород [35, 56], в зависимости от соотношения нефти и растворителя. Выход кокса в водородной среде и в среде водородно-донорных растворителей тетралина и декалина можно обобщить следующим образом: 17.3 мас. % (тетралин), 13.4 мас. % (декалин) и 14.2 мас. % (газообразный H<sub>2</sub>) по сравнению с 21.7 мас. % в среде газообразного азота [35]. Также сообщалось, что каталитическое обо-

гащение тяжелой нефти в среде водорода снижало выход кокса на 42% по сравнению со средой азота при температуре 425°C и начальном давлении 20 бар. В связи с этим, при отношении циклогексан/нефть = 0.08 выход кокса снижается на 45% [56]. Значительное снижение коксообразования в среде водорода и в присутствии водородно-донорного растворителя может потенциально продлить срок службы катализатора благодаря подавлению коксообразования. Было показано, что водород и его донорные растворители подавляют образование кокса и увеличивают срок службы катализатора, улучшают средние дистиллятные фракции и активируют удаление гетероатомов, что приводит к улучшению качества нефти.

**Наноразмерный катализатор.** При использовании гранулированного катализатора возникают проблемы ограничения диффузии, закрытия активных центров и закупорки устьев пор из-за отложений асфальтенов, металлоорганических соединений и кокса. Это является причиной быстрого снижения активности катализатора [13, 35, 49]. Следовательно, уменьшение размера частиц катализатора с миллиметрового диапазона до микроили даже наноразмера (< 100 нм) сократит длину диффузии, максимально повысит степень использования поверхности катализатора и активных центров за счет их доступности для макромолекулярных частиц и минимизирует закупорку устьев пор. Катализаторы гидродесульфуризации (HDS), используемые для каталитического обогащения в условиях пласта, получают из оксидов переходных металлов групп VIB (Mo, W) и VIII (Co, Ni), нанесенных на подложку из глинозема, кремнезема или алюмосиликата и имеющих большую площадь поверхности. В этом отношении внимание было обращено на каталитическую модернизацию *in situ* катализаторной суспензии с использованием соответствующих наночастиц вместо гранул.

Влияние отложения кокса на пористость и активность катализатора было исследовано и описано в работе Adam и др. [52]. Закупорка пор из-за отложений кокса делает активные центры недоступными для реагентов. Было обнаружено, что при использовании гранулированного катализатора большая часть отложений кокса возникает на внешних слоях гранул катализатора. Это приводит к тому, что отработанные гранулы катализатора теряют более

70% удельной поверхности и объема пор в результате отложения кокса [13, 52]. Данный пример доказывает, что при использовании гранулированного катализатора большинство реакций обогащения происходит на внешней поверхности гранул [49]. Катализаторы с малым размером частиц продемонстрировали превосходную степень обогащения с точки зрения достижения более высокой плотности API, более низкой вязкости и более высокой десульфуризации по сравнению с их гранулированными аналогами. Дисперсный наноразмерный катализатор (менее 100 нм) продемонстрировал многочисленные преимущества по сравнению с миллиметровым гранулированным аналогом, в том числе высокую степень использования металлов из-за отсутствия ограничения диффузии, большее количество активных центров на единицу массы, снижение вероятности закупорки пор в гранулах, улучшение тепло- и массопереноса, высокую степень сдерживания коксообразования и снижения активности катализатора [5, 57–60]. Состав катализаторов в виде наночастиц аналогичен составу обычных гранулированных катализаторов, в которых используются растворимые прекурсоры кокса или эмульсии вода-в-нефти, содержащие прекурсоры металлов (Mo, W, Co, Ni или их смесь) [61]. В работе Galarraga и Pereira-Almao [58] был испытан триметаллический (Ni–W–Mo) субмикронный катализатор в реакторе периодического действия для обогащения дисперсной фазы при температуре 380°C, скорости перемешивания 500 об/мин и длительности реакции 3–70 ч. После завершения реакций каталитического обогащения было обнаружено, что плотность пробы нефти по API увеличилась до 16°, а вязкость при 40°C снизилась до 60 сП по сравнению с исходным битумным сырьем Athabasca (плотность 9.5° API и вязкость 7680 сП). Однако восстановление и повторное использование порошка катализатора после реакции сопряжено со значительными трудностями. Эта проблема может быть решена путем придания магнитных свойств наноразмерным частицам катализатора, чтобы можно было обеспечить магнитное разделение [5]. Наноразмерный катализатор можно транспортировать в пласт-коллектор в виде суспензии для каталитического обогащения в условиях пласта пневматическим способом или осаждать в пласте с использованием подходящего прекурсора метал-

ла, например нефте- или водорастворимых солей [61]. В качестве альтернативы катализатор можно приготовить, используя металлы, содержащиеся в самой вмещающей породе нефтеносного пласта. В работе [5] продемонстрировано превосходство ультрадисперсных частиц катализатора  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  над их аналогом в виде миллиметровых гранул. Таким образом, коксообразование можно замедлить, регулируя силу кислотных центров наночастиц. В целом отложение кокса и его влияние на активность катализаторов остается одной из проблем каталитического обогащения тяжелой нефти, требующей дальнейшего изучения. При использовании гранулированного катализатора для улучшения диффузии внутрь частиц и сведения к минимуму отложения кокса на внешних слоях следует использовать либо микро-/наноразмерные частицы, либо катализатор с более однородными порами большего размера. Однако применение наноразмерного катализатора может привести к уносу частиц в нефть и, следовательно, вызвать трудности с разделением. Кроме того, проблему представляет транспортировка наноразмерного катализатора в пласт и перед фронтом горения для максимального использования катализатора, контакта и обогащения. Альтернативой может быть применение минералов вмещающих пород для приготовления наноразмерного катализатора в условиях пласта с использованием подходящих исходных химических веществ. Кроме того, катализатор с большим размером пор может уменьшить удельную площадь поверхности и активность катализатора [52]. Исследован и отработан переход к наноразмерным и ультрадисперсным катализаторам, синтезированным без носителей *in situ* в среде тяжелой нефти на основе термохимической трансформации водоили нефтерастворимых прекурсоров. Недавно был изучен катализатор  $\text{MoS}_2$ , синтезированный *in situ* из прекурсора парамолибдата аммония для гидроконверсии тяжелой нефти. В результате его использования образование кокса и газообразных углеводородов было подавлено [62]. Однако между подавлением образования кокса и концентрацией катализатора существует обратная зависимость. Кроме того, в работе сообщалось о различных нанокатализаторах на основе переходных металлов, включая  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты, полученные с наночастицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сравнимы с результа-

тами для нанокатализаторов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NiO}$  [63, 64], а это не что иное, как путь к созданию дешевых катализаторов. Следовательно, нефтерастворимые катализаторы, в частности, ацетилацетонаты  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ , продемонстрировали потенциал в подавлении образования кокса и улучшении качества обогащенной нефти в процессе термокаталитического крекинга тяжелой нефти [65]. В 2020 г. было продемонстрировано, что использование 0.5% алюмосиликатов с размером пор 70 Å и 1.0 мас. %  $\text{Al-Si}$  с размером пор 50 Å улучшает крекинг высокомолекулярных компонентов на 13–14% и выход фракций, кипящих при температуре ниже 360°C, более чем на 20 мас. % [66].

**Регенерация в условиях пласта.** Каталитическая активность, потерянная из-за отложения кокса и металлов, может быть восстановлена посредством регенерации/восстановления катализатора в условиях пласта при снижении качества добываемой нефти вследствие закупоривания пустот и устьев пор катализатора. Регенерация рассматривается как процесс восстановления площади поверхности и пористости катализатора и, по возможности, максимального восстановления каталитической активности путем удаления отложившегося кокса. Она подходит для потерявшего активность катализатора с примесями металлов (например,  $\text{Ni}$  и  $\text{V}$ ) в пределах 5 мас. % [67]. Кокс, отложившийся на катализаторе, обычно имеет отношение Н/С в пределах 0.3–1.0 [68]. Коксообразователями при каталитическом крекинге тяжелой нефти являются каталитический кокс, кокс дегидрирования или металлизированный кокс, угольный кокс Конрадсона (Conradson), мягкий и твердый кокс. Одним из способов регенерации закоксованного катализатора в условиях пласта является паровая газификация ( $\text{Cок}_{(n)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ), при которой катализатор, внедренный в горизонтальную добывающую скважину, регенерируется в процессе закачки пара. Такое взаимодействие потенциально может высвободить водород в пласте. Кокс, осажденный на катализаторе, может удаляться с помощью паровой газификации, в результате чего образуется синтез-газ [68]. Во время паровой газификации закоксованного катализатора компоненты гетероатомов превращаются в  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ , эти выбросы происходят внутри пласта, что сводит к минимуму воздействие на окружающую среду. Реакция паровой

газификации кокса катализируется тем же катализатором, что и процесс SAPRI, что приводит к выработке синтез-газа. Хорошо известно, что для каталитического обогащения тяжелой нефти крайне важен водород; паровая газификация кокса для регенерации закоксованного катализатора в условиях пласта будет обеспечивать получение водорода для поддержки и стимулирования реакций гидрокрекинга, гидрирования и гидроочистки. В работе [68] экспериментально продемонстрировано, что высококачественный синтез-газ может быть получен из закоксованного катализатора, регенерированного паровой газификацией, при этом полученный газ содержит более 80 об. % смеси  $H_2$  и  $CO$ . Там же сообщается, что энергия активации паровой газификации кокса может быть дополнительно снижена путем введения около 3% кислорода в качестве реагента газификации благодаря экзотермической реакции между коксом и кислородом, обеспечивающей дополнительное тепло для паровой газификации. Основными реакциями, протекающими при паровой газификации кокса, являются паровая газификация углерода ( $C_{(m)} + H_2O_{(r)} \rightarrow CO_{(r)} + H_{2(r)}$ ) и конверсия водяного газа, WGS ( $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}$ ). В результате реакции паровой газификации кокса образуются газы  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  [68].

Кроме того, были предприняты попытки удаления отложений с поверхности катализатора экстракцией с использованием различных растворителей [67]. Для выщелачивания отложившихся металлов и кокса можно использовать подходящий селективный экстракционный раствор, а не выбрасывать катализатор в виде твердых отходов, поскольку токсичные металлы при выщелачивании водой загрязняют окружающую среду, к тому же это экономически оправдано. Однако необратимое снижение активности может привести к полной непригодности катализаторов. В литературе сообщается, что для восстановления катализаторов, потерявших активность из-за отложения металлов и образования кокса в процессах гидроочистки тяжелой нефти, использовались такие реагенты, как органические и/или неорганические кислоты [69, 70]. Регенерация/восстановление потерявшего активность отработанного катализатора выгоднее утилизации. Регенерация экономически эффективна, поскольку позволяет повторно использовать от-

работанный катализатор и способствует экономике замкнутого цикла. Обычно отработанный катализатор после обработки тяжелых остатков в нефтяной промышленности регенерируют путем сжигания углеродистых материалов (например, кокса) и отложений асфальтенов на катализаторе. Но это сложно реализовать в условиях эксплуатации пласта, к тому же остановка производства с целью своевременного вывода отработанного катализатора для восстановления обходится слишком дорого.

**Сверхкритическая вода и пар.** Добавление газообразного водорода из внешнего источника может создать некоторые экологические проблемы. Транспортировка газообразного водорода в резервуар является сложной и опасной задачей, поэтому внимание было переключено на пар и сверхкритическую воду (SCW) [35]. Диффузионная способность сверхкритической жидкости выше, чем у обычных растворителей, это снижает ограничения массопереноса. В сверхкритическом состоянии температура и давление жидкости выше ее критической точки, в которой не существует четкой границы фаз между жидкостью и газом. Вода, находящаяся в виде жидкости сверхкритическом состоянии или в виде пара, обладает как растворяющей способностью, присущей жидкостям, так и диффузионной способностью, характерной для газов. Сообщалось, что наиболее подходящей жидкостью для каталитического обогащения тяжелой нефти является сверхкритическая вода с критической температурой  $374^\circ C$  и критическим давлением 22.1 МПа [71]. Сверхкритическая вода и пар могут быть использованы в качестве источника водорода в реакции конверсии водяного газа (WGS), способствующей реакциям гидрокрекинга и гидроконверсии. В сверхкритических условиях улучшаются физико-химические свойства воды, повышается ее растворимость в нефти и снижается вязкость тяжелой нефти, что облегчает процесс каталитического обогащения. Следовательно, при наличии соответствующего катализатора смесь SCW/пар можно рассматривать в качестве сор-агента, действующего как донор водорода в процессе каталитического обогащения. В присутствии  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$  активный водород может выделяться в результате реакции конверсии водяного газа (WGS:  $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ ) или обратной реакции (RWGS:  $CO_2 + H_2 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2O \rightarrow$

$2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) [72, 73]. Водород, высвобождаемый из воды, находящейся в виде пара либо в виде SCW, ускоряет удаление гетероатомов посредством ряда реакций HDS, HDN и HDM. Это одновременно улучшает качество обогащенной нефти и подавляет коксообразование. Высвобожденный водород замедляет реакцию присоединения свободных радикалов и способствует гидрированию. Кроме того, присутствие пара или SCW может значительно подавить коксообразование, тем самым увеличивая срок службы катализатора. Однако для получения заметного количества водорода реакцию WGS необходимо проводить при температурах в диапазоне 400–750°C [74]. Для того чтобы реакция WGS происходила в слое катализатора, необходимо присутствие окиси углерода и смеси SCW/пар. В работе [54] продемонстрировано, что закачка пара способствует выделению водорода для гидрирования в условиях пласта посредством реакции WGS, вследствие чего происходит подавление коксообразования. Авторы обнаружили, что выход кокса снижается на 5 мас. % за 5 ч каталитического обогащения, продлевая срок службы катализатора. Высокий уровень обогащения нефти в пласте продемонстрирован при использовании катализаторов в реакциях акватермолиза с закачкой пара или внутрипластовым парообразованием [75]. Эти реакции способствуют разрыву связей C–S, C–O, C–N, а также некоторых связей C–C, уменьшая коксообразование и увеличивая выход обогащенной нефти повышенного качества. Наноразмерные биметаллические катализаторы с переходными металлами  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  продемонстрировали потенциал в улучшении обогащения тяжелой нефти в условиях пласта за счет реакции акватермолиза при использовании парового метода повышения нефтеотдачи [76].

Hosseinpour и др. [72] обнаружили, что наночастицы оксида железа – гематита с высокой степенью окисления ( $\text{Fe}^{3+}$ ) были более эффективны и в процессе окислительного удаления таких гетероатомов, как сера и азот, и в процессе переработки тяжелых асфальтенов в легкую нефть. Однако, магнетит ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) показал превосходство в гидрировании легких углеводородов с использованием SCW. Это можно объяснить как активной ролью кислорода в кристаллической структуре катализатора, так и выделением активного водорода из воды

при крекинге тяжелой нефти в SCW. Несмотря на улучшение качества обогащенной нефти и наблюдаемое подавление коксообразования, каталитическая активность оксида железа быстро снижалась в паровой среде из-за непрерывного потребления кислорода из решетчатой структуры гематита без соответствующего пополнения [72]. В отличие от пара, SCW компенсирует потерю кислорода в решетке в процессе каталитического обогащения. В работе [77] сообщается, что присутствие сверхкритической воды подавляет коксообразование и препятствует превращению прекурсоров кокса в полициклические ароматические углеводороды. SCW и пар могут значительно снизить вязкость, улучшить диффузионную способность и смешиваемость с нефтью, что приводит к быстрому массопереносу на границах раздела [73]. Эти условия сводят к минимуму коксообразование и загрязнение катализатора, поскольку пар или SCW действуют как растворитель и реагент. Соответственно, Liu и др. [78] установили, что при атмосферном давлении впрыск пара при внутрипластовом горении увеличивает скорость окисления кокса, в то время как влияние на характеристики пиролиза и низкотемпературного окисления тяжелой нефти минимально. Однако при пластовом давлении около 4 МПа в инертной среде закачиваемый пар увеличивал долю алканов и водорода в газообразном продукте. Это подтверждает способность пара отдавать водород. Поэтому в присутствии пара выход кокса существенно снижался за счет повышения окислительной активности кокса и гидрирования. Пар способствовал окислению кокса и расщеплению кислородсодержащих функциональных групп в тяжелой нефти [78]. В работе [79] сообщается о получении водорода и сероводорода во время пиролиза тяжелой нефти в паровой среде при давлении 1–2 МПа, подтверждая, что пар может выступать в качестве донора водорода и улучшать расщепление связей C–S, способствуя удалению гетероатомов. Следовательно, в присутствии пара могут происходить реакции парового риформинга метана и другого углеводородного газа, выделяющегося в результате реакции внутрипластового горения (см. табл. 1), что приводит к большему выделению водорода в свободном состоянии для реакций гидрокрекинга и гидрирования [29]. Поскольку пар является сорреагентом, протекание как парового ри-

форминга метана, так и паровой газификации кокса с образованием водорода и монооксида углерода, значительно снижает отложения кокса, тем самым увеличивая срок службы катализатора. Кроме того, был изучен паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии дисперсного молибденсодержащего катализатора и оценено влияние воды, катализатора и условий процесса [80]. Результат показал, что каталитическое обогащение тяжелой нефти с закачкой пара повысило отношение Н/С добываемой нефти до 1.70, снизило выход кокса, а выход обогащенной нефти увеличился за счет процессов гидрогенизации и гидрокрекинга, которым способствовал перенос водорода из реакции конверсии водяного газа. Недавно в работе Vakhin и др. [81] были представлены каталитические характеристики растворимого в нефти катализатора на основе никеля в процессе акватермолиза нефтенасыщенных измельченных кернов месторождения сверхтяжелой нефти Бока-де-Харуко (Boca de Jaruco). Авторы обнаружили, что прекурсор таллата никеля в тяжелой нефти в процессе закачки пара при температуре 300°C трансформировался в сульфид никеля, размер частиц при этом имел 80–100 нм. Результаты также показали, что каталитическое обогащение при температуре 300°C вызвало снижение содержания смол и асфальтенов, тогда как содержание насыщенных углеводородов увеличилось. Очевидно, что разработка экономичного и эффективного катализатора в дополнение к оптимизированным условиям для минимизации снижения активности из-за отложения кокса улучшит экономические показатели процесса, поскольку извлечение тяжелой нефти постоянно снижается, так как спрос на мазут снижается за счет появления альтернативных видов топлива и более чистых заменителей [82].

#### ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НА БУДУЩЕЕ

Процесс THAI–CAPRI был разработан для извлечения огромных залежей тяжелой нефти и битума во всем мире, но быстрое снижение активности катализатора является одной из основных проблем, стоящих перед развитием технологии. Частичное обогащение тяжелой нефти каталитическим путем в условиях пласта характеризуется снижением активности катализатора вследствие коксообразования в результате термического крекинга/пиролиза нефти, что приводит к выделению

углерода, а также к осаждению тяжелых металлов и гетероатомов, присутствующих в тяжелой нефти. Следовательно, экономические показатели каталитического обогащения тяжелой нефти в условиях пласта зависят от разработки надежного и недорогого катализатора. Обзор литературы по этому вопросу указывает на то, что использование наноразмерных частиц и/или макропористого катализатора уменьшило бы снижение активности катализатора и увеличило срок службы катализатора при обогащении тяжелой нефти до легкой. Следует принять во внимание, что размещение гранул катализатора по периметру горизонтальной добывающей скважины приведет к увеличению перепада давления в результате закупоривания устья пор и слоя катализатора с течением времени, что станет причиной роста потребления энергии и снижения эксплуатационных характеристик катализатора. Изучены методы минимизации снижения активности катализатора из-за отложения кокса. Предлагаемые методы включают добавление водорода и использование водородно-донорных растворителей, защитного слоя перед слоем катализатора, пара и сверхкритической воды, моделируемой микроструктуры катализатора и применение нанотехнологий. Однако отложение кокса и его влияние на активность катализаторов и структуру поровой системы требуют дальнейших исследований. Это поможет разработать надежный и недорогой катализатор с такой активностью и структурой пор, которые обеспечат достаточную долговечность катализатора при обогащении тяжелой нефти. Кроме того, требуется исследование роли среды каталитического обогащения в дополнение к условиям эксплуатации при коксообразовании. В соответствии с литературными источниками можно сделать вывод, что окружающая среда регулирует химическую структуру и, как следствие, имеет большое значение для оптимизации условий, при которых образование кокса сводится к минимуму.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Фонду развития нефтяных технологий (PTDF) Нигерии (Решение о вознаграждении № PTDF/E/OSS/PHD/HA/405/11).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Abarasi Hart, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4433-5887>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arora V., Hodge T., Lidderdale T. Oil-consumption-weighted GDP: description, calculation, and comparison, 2016, P. 1–15. [https://www.eia.gov/workingpapers/pdf/OilC\\_GDP\\_MAY16\\_Final.pdf](https://www.eia.gov/workingpapers/pdf/OilC_GDP_MAY16_Final.pdf) (Accessed 1 May 2021)
2. Bello S.S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 10998–11016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01015>
3. Li Y., Wang Z., Hu Z., Xu B., Li Y., Pu W., Zhao J. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil // *Petroleum*. 2021. V. 7. № 2. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.004>
4. Hart A. The novel THAI–CAPRI technology and its comparison to other thermal methods for heavy oil recovery and upgrading // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2014. V. 4. № 4. P. 427–437. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0096-4>
5. Hart A., Greaves M., Wood J. A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading of heavy crude oil using-CAPRI // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 282. P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.101>
6. Hart A., Shah A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Optimization of the CAPRI process for heavy oil upgrading: Effect of hydrogen and guard bed // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 44. P. 15394–15406. <https://doi.org/10.1021/ie400661x>
7. Shah A., Fishwick R.P., Leeke G.A., Wood J., Rigby S.P., Greaves M. Experimental optimisation of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading // *J. Can. Petrol. Technol.* 2011. V. 50. № 11–12. P. 33–47. <https://doi.org/10.2118/136870-PA>
8. Greaves M., Dong L.L., Rigby S.P. Simulation study of the toe-to-heel air injection three-dimensional combustion cell experiment and effects in the mobile oil zone // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. № 3. P. 1656–1669. <https://doi.org/10.1021/ef201925c>
9. Greaves M., Dong L.L., Rigby S.P. Validation of toe-to-heel air-injection bitumen recovery using 3D combustion-cell results // *SPE Reserv. Eval. Eng.* 2012. V. 15. № 1. P. 72–85. <https://doi.org/10.2118/143035-PA>
10. Xia T.X., Greaves M., Werfilli W.S., Rathbone R.R. Downhole conversion of Lloydminster heavy oil using THAI–CAPRI process. SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA 78998, presented at Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp. and Int. Horizontal Well Technology Conf., Calgary, Alberta, Canada, November 4–7, 2002.
11. Leyva C., Rana S.M., Trejo F., Ancheyta J. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // *Catal. Today*. 2009. V. 141. № 1–2. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030>
12. Meng X., Xu C., Gao J. Coking behaviour and catalyst deactivation for catalytic pyrolysis of heavy oil // *Fuel*. 2007. V. 86. № 13–14. P. 1720–1726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.023>
13. Hart A. Microstructural investigation of coke deposition in pelleted catalyst during downhole catalytic upgrading of heavy crude oil using porosimetry and X-ray computed tomography // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 1788–1795. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03444-0>
14. Bartholomew H.C. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. P. 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
15. Moulijn J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. P. 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5)
16. Forzatti P., Lietti L. Catalyst deactivation // *Catal. Today*. 1999. V. 52. № 2–3. P. 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00074-7)
17. Mann R. Catalyst deactivation by coke deposition: Approaches based on interaction of coke laydown with pore structure // *Catal. Today*. 1997. V. 37. № 3. P. 331–349. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00023-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00023-0)
18. Sie S.T. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. № 1–2. pp. 129–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00851-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00851-6)
19. Dunleavy J.K. Elimination of fouling in catalyst beds // *Platinum Metals Rev.* 2005. V. 49. № 3. pp. 156–156. <https://doi.org/10.1595/147106705X57764>
20. Absi-Halabi M., Stanislaus A., Trimm D.L. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils // *Appl. Catal.* 1991. V. 72. P. 193–215. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)85053-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)85053-X)
21. Greaves M., Saghr A.M., Xia T.X., Turta A.T., Ayasse C. THAI – New air injection technology for heavy oil recovery an in situ upgrading // *J. Can. Pet. Technol.* 2001. V. 40. № 3. P. 38–47. <https://doi.org/10.2118/01-03-03>
22. Greaves M. Short-distance displacement pathway for success for heavy oil recovery and upgrading. Conf. Proc., IOR 2003 – 12<sup>th</sup> Eur. Symp. on Improved Oil

- Recovery, Kazan, Russia, September 8–10, 2003. <https://doi.org/10.3997/2214-4609-pdb.7.B011>
23. Greaves M., Turta A. Oilfield in-situ combustion process, United States Patent No. 5,626,191, May 6, 1997.
  24. Greaves M., Xia T.X. Downhole upgrading of Wolf Lake oil using THAI/CAPRI process – tracer tests // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 2004. V. 49. № 1. P. 69–72.
  25. Xia, T.X., Greaves M. 3-D physical model studies of downhole catalytic upgrading of Wolf Lake heavy oil using THAI, CIPC Paper 2001-017 presented at the Petroleum Society's Canadian Int. Petroleum Conf., Calgary, Alberta, Canada, June 12–14, 2001.
  26. Greaves M., Rigby S.P. In-situ catalytic upgrading of heavy crude and bitumen: Optimisation of novel CAPRI reactor. 2008. <http://www.environmentalresearch.info/search/searchDetail.aspx?ID=406701> (accessed April 26, 2011).
  27. Greaves M., Xia T., Turta A., Ayasse C. Recent laboratory results of THAI and its comparison with other IOR processes. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symp. 2000. <https://doi.org/10.2523/59334-ms>
  28. Wei W., Wang J., Afshordi S., Gates I.D. Detailed analysis of Toe-to-Heel air injection for heavy oil production // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 186. P. 106704. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106704>
  29. Perkins G. Mathematical modelling of in situ combustion and gasification // Proc. IMechE Part A: J. Power and Energy. 2018. V. 232. № 1. P. 56–73. <https://doi.org/10.1177/0957650917721595>
  30. Weissman G.J. Review of processes for downhole catalytic upgrading of heavy crude oil // Fuel Process. Technol. 1997. V. 50. P. 199–213. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01067-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01067-3)
  31. Hajdo L.E., Hallam R.J., Vorndran L.D.L. Hydrogen generation during in-situ combustion SPE paper 13661, presented at the SPE California Regional Meeting, Bakersfield California, March 27–29, 1985.
  32. Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A new kinetic model for pyrolysis of Athabasca bitumen // Can. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 889–901. <https://doi.org/10.1002/cjce.21732>
  33. Liu Y., Gao L., Wen L., Zong B. Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies // Recent Patents on Chemical Engineering. 2009. V. 2. P. 22–36. <https://doi.org/10.2174/1874478810902010022>
  34. Leyva C., Rana S.M., Trejo F., Ancheyta A. On the use of acid-base-support catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 23. P. 7448–7466. <https://doi.org/10.1021/ie070128q>
  35. Hart A., Adam M., Robinson J.P., Rigby S.P., Wood J. Tetralin and decalin H-donor effect on catalytic upgrading of heavy oil inductively heated with steel balls // Catalysts. 2020. V. 10. № 4. p. 393. <https://doi.org/10.3390/catal10040393>
  36. Gray R.M., Zhao Y., McKnight C.M. Coke and mineral removal from bitumen hydroconversion catalysts // Fuel. 2000. V. 79. № 3–4. P. 285–294. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00162-3)
  37. Speight J.G. The chemistry and physics of coking // Korean J. Chem. Eng. 1998. V. 5. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF02705298>
  38. Hart A., Wood J., Greaves M. In situ catalytic upgrading of heavy oil using a pelletized Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the THAI process // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 156. P. 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.067>
  39. Hart A., Wood J., Greaves M. Laboratory investigation of CAPRI catalytic THAI-add-on process for heavy oil production and in situ upgrading // J. Anal. Appl. Pyrol. 2017. V. 128. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.004>
  40. Banerjee D.K., Laidler K.J., Nandi B.N., Patmore D.J. Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fraction of heavy crude // Fuel. 1986. V. 65. P. 480–484. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90036-0)
  41. Ancheyta J., Betancourt G., Centeno G., Marroquin G., Alonso F., Garciafigueroa E. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions // Energy Fuels. 2002. V. 16. № 6. P. 1438–1443. <https://doi.org/10.1021/ef020045g>
  42. Zhou X., Chen T., Yang B., Jiang X., Zhang H., Wang L. Kinetic model considering reactant oriented selective deactivation for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 6. P. 2427–2437. <https://doi.org/10.1021/ef200316r>
  43. Seki H., Yoshimoto M. Deactivation of HDS catalyst in two-stage RDS process: II. Effect of crude oil and deactivation mechanism // Fuel Process. Technol. 2001. V. 69. № 3. P. 229–238. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00143-0)
  44. Kallinikos L.E., Bellos G.D., Papayannakos N.G. Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor // Fuel. 2008. V. 87. № 12. P. 2444–2449. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.007>
  45. Argyle D.M., Bartholomew H.C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // Catalysts. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
  46. Chang J.H., Crynes B.L. Effect of catalyst pore and pellet sizes on deactivation in SRC oil hydrotreatment // AIChE J. 1986. V. 32. № 2. P. 224–232. <https://doi.org/10.1002/aic.690320208>
  47. Chang H.J., Seapan M., Crynes B.L. Catalyst decay during hydrotreatment of heavy coal oil // Chemical

- Reaction Engineering – Boston. Chapter 26. P. 309–320; ACS Symp. Ser. 1982. V. 196. ISBN13: 9780841207325 eISBN: 9780841209206. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0196.ch026>
48. Norton, MacroTrap guard bed, Norton Chemical Process Product Corporation. 1998. Available at <https://www.norpro.saint-gobain.com/products/bed-topping-media/macrotrap-guard-bed-media> (accessed April 19, 2011).
49. Wood J., Gladden L.F. Effect of coke deposition upon pore structure and self-diffusion in deactivated industrial hydroprocessing catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 249. № 2. P. 241–253. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00200-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00200-X)
50. Hart A., Wood J. In situ catalytic upgrading of heavy crude with CAPRI: Influence of hydrogen on catalyst pore plugging and deactivation due to coke // *Energies*. 2018. V. 11. № 3. P. 636. <https://doi.org/10.3390/en11030636>
51. Sekhar M.V.C. Pore structure engineered catalyst for hydrocracking heavy feeds // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. V. 38. P. 383–392. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60671-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60671-6)
52. Adam M., Anbari H., Hart A., Wood J., Robinson J.P., Rigby S.P. In-situ microwave-assisted catalytic upgrading of heavy oil: Experimental validation and effect of catalyst pore structure on activity // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 413. P. 127420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127420>
53. Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation // *Fuel*. 2014. V. 119. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.048>
54. Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Downhole heavy crude oil upgrading using CAPRI: Effect of steam upon upgrading and coke formation // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 3. P. 1811–1819. <https://doi.org/10.1021/ef402300k>
55. Sebastián D., Bordejé E., Calvillo L., Lazaro M.J., Moliner R. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. № 4. P. 1329–1334. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.037>
56. Hart A., Lewis C., White T., Greaves M., Wood J. Effect of cyclohexane as hydrogen-donor in ultradispersed catalytic upgrading of heavy oil // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 138. P. 724–733. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.016>
57. Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 1. P. 643–649. <https://doi.org/10.1021/ef401751s>
58. Galarraga E.C., Pereira-Almao P. Hydrocracking of Athabasca bitumen using submicronic multimetallic catalysis at near in-reservoir conditions // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2383–2389. <https://doi.org/10.1021/ef9013407>
59. Hashemi R., Nassar N.N., Pereira-Almao P. In situ upgrading of Athabasca bitumen using multimetallic ultradispersed nanocatalysts in an oil sands packed-bed column: Part 1. Produced liquid quality enhancement // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 2. P. 1338–1350. <https://doi.org/10.1021/ef401716h>
60. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramirez S.A. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst // *Catal. Today*. 2013. V. 220–222. P. 274–294. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
61. Galarraga E.C., Scott C., Loria H., Pereira-Almao P. Kinetic models for upgrading Athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalyst at low severity conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 1. P. 140–146. <https://doi.org/10.1021/ie201202b>
62. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh. Heavy oil hydroconversion in the presence of ultrafine catalyst // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 7. P. 535–541. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>
63. Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 10. P. 6306–6316. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01451>
64. Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. Effectiveness of different transition metal dispersed catalysts for in situ heavy oil upgrading // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10645–10655. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02953>
65. Timoshkina V.V., Zurnina A.A., Solmanov S.P., Maximov M.N., Pimerzin A.A. Study of thermocatalytic destruction of deasphalted oil heavy petroleum feedstock in the presence of catalysts formed from oil-soluble precursors // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 12. P. 1269–1277. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120120>
66. Sviridenko N.N., Vosmerikov A.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I. General features of catalytic upgrading of Karmalskoe heavy oil in the presence of amorphous aluminosilicates // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 384–391. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030214>
67. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Regeneration. In: *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*. 2010. Chapter 6. P. 121–190. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53556-6.00006-9>
68. Zhang Y., Yao M., Sun G., Gao S., Xu G. Characteristics and kinetics of coked catalyst regeneration via steam gasification in a micro fluidized bed // *Ind. Eng. Chem.*

- Res. 2014. V. 53. № 15. P. 6316–6324. <https://doi.org/10.1021/ie4043328>
69. *Marafi M., Stanislaus A., Absi-Halabi M.* Heavy oil hydrotreating catalyst rejuvenation by leaching of foulants metals with ferric nitrate-organic acid mixed reagents // *Appl. Catal. B: Environ.* 1994. V. 4. № 1. P. 19–27. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00010-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00010-7)
70. *Trimm D.L.* Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989. V. 53. P. 41–60. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61059-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61059-9)
71. *Caniaz O.R., Arca S., Yasar M., Erkey C.* Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids.* 2019. V. 152. P. 104569. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569>
72. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi J.S., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E.* The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles during in-situ catalytic upgrading of heavy oil with formic acid. Isotopic study // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 230. P. 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.030>
73. *Hosseinpour M., Soltani M., Noofeli A., Nathwani J.* An optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // *Fuel.* 2020. V. 271. P. 117618. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618>
74. *Chen W.-H., Chen C.-Y.* Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // *Appl. Energy.* 2020. V. 258. P. 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
75. *Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-muntaser A.A., Yuan C., Starshinova V.L., Zinnatullin A., Vagizov F.G., Rakhmatullin I.Z., Emelianov D.A., Chemodanov A.E.* In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal-based catalysts // *Fuel.* 2020. V. 281. P. 118753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118753>
76. *AL-Rubaye A.H., Suwaid M.A., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Rakhmatullin I.Z., Hakimi M.H., Saeed S.A.* Intensification of the steam stimulation process using bimetallic oxide catalysts of  $MFe_2O_4$  ( $M = Cu, Co, Ni$ ) for in-situ upgrading and recovery of heavy oil // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01311-1>
77. *Guerra P., Zaker A., Duan P., Maag A.R., Tompssett G.A., Brown A.B., Schmidt-Rohr K., Timko M.T.* Analysis of coke formed during zeolite-catalyzed supercritical dodecane cracking: Effect of supercritical water // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 590. P. 117330. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117330>
78. *Liu D., Tang J., Zheng R., Song Q.* Influence of steam on the coking characteristics of heavy oil during in situ combustion // *Fuel.* 2020. V. 264. P. 116904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116904>
79. *Belgrave J.D.M., Moore R.G., Ursenbach M.G.* Comprehensive kinetic models for the aquathermolysis of heavy oil // *J. Can. Pet. Technol.* 1997. V. 36. № 04. P. 38–44. <https://doi.org/10.2118/97-04-03>
80. *Mironenko O.O., Sosnin A.G., Eletsii M.P., Gulyaeva K.Yu., Bulavchenko A.O., Stonkus A.O., Rodina O.V., Yakovlev A.V.* A Study of the catalytic steam cracking of heavy crude oil in the presence of a dispersed molybdenum-containing catalyst // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 7. P. 618–629. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070088>
81. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashev O.V., Nurgaliev D.K.* Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: some aspects of in-situ transformation of catalyst precursor // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
82. *Yermakov V., Henderson J., Fattouh B.* Russia's heavy fuel oil exports: challenges and changing rules abroad and at home. – The Oxford Inst. for Energy Studies, 2019, 36 p. <https://doi.org/10.26889/9781784671358>