

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРОКРЕКИНГ НЕФТИ, ДЕАСФАЛЬТИРОВАННОЙ ФРАКЦИЕЙ C₅

© 2021 г. Ngoc Thuy Nguyen^{1,2}, Ki Hyuk Kang¹, Pill Won Seo¹, Narae Kang¹, Duy Van Pham¹,
Gyoo Tae Kim¹, Sunyoung Park^{1,*}

¹ Center for Convergent Chemical Process, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),
Daejeon 34114, Republic of Korea

² National Key Laboratory for Petrochemical and Refining Technology, Vietnam Institute of Industrial Chemistry (VIIC),
No.2 Pham Ngu Lao, HoanKiem, Ha Noi, Viet Nam

*E-mail: spark517@kRICT.re.kr

Поступила в редакцию 21 мая 2020 г.

После доработки 14 июля 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Термический крекинг C₅-деасфальтированной нефти (C₅-ДАН) проводили в реакторе периодического действия при температуре 410°C в отсутствие и при наличии газообразного H₂ и катализаторов. Во время термического крекинга C₅-ДАН образовался кокс, хотя в исходной реакционной смеси не содержалось асфальтенов. Присутствие H₂ в термическом процессе мешает образованию асфальтенов и снижает выход кокса. Наличие дисперсного катализатора приводит к ингибированию превращений смол в более тяжелые фракции и способствует незначительному выходу асфальтенов (менее 1 мас. %) без образования кокса даже в условиях высокой конверсии. Основная функция катализатора заключается в облегчении реакций гидрирования и стабилизации свободных радикалов, что в результате ингибирования образования кокса приводит к получению жидких продуктов. Следовательно, качество продукта, с точки зрения соотношения водорода к углероду и содержания микроуглеродистого остатка и серы, в результате каталитического гидрокрекинга повысилось.

Ключевые слова: C₅-деасфальтированная нефть, гидрокрекинг, дисперсный катализатор, молибденсодержащий прекурсор, MoS₂, кокс

DOI: 10.31857/S0028242121020076

Исследования и разработки в области переработки тяжелой нефти в последнее время привлекают значительное внимание, поскольку спрос на высококачественное жидкое топливо вырос и в то же время увеличился объем некачественной сырой нефти [1–5]. Среди компонентов тяжелого нефтяного сырья гудрон, образующийся в нижней части вакуумной ректификационной колонны в процессе нефтепереработки, содержит относительно большую долю асфальтенов, серы, азота и металлов (никель и ванадий) [6–7]. Асфальтены, самая тяжелая и самая полярная фракция тяжелых нефтей, ограничивают процесс переработки тяжелой нефти вследствие образования отложений, приводящих к агрегации и деактивации катализатора [8–14], что негативно сказывается на стоимости процесса [15].

В [7] сообщается, что качество сырья снижается с увеличением содержания асфальтенов. Так, при

проведении гидрокрекинга реакционных смесей с высоким содержанием асфальтенов, выход кокса значительно увеличивается одновременно со снижением выхода жидкого продукта. В то же время исходные реакционные смеси с низким содержанием асфальтенов показывают более высокую способность к гидрокрекингу (увеличение градусов API) и удалению примесей (серы и металла), чем реакционные смеси с высоким содержанием асфальтенов [16]. Кроме того, выделенные асфальтены были подвергнуты термической обработке для выяснения поведения молекул асфальтенов [17–21]. Асфальтены легко превращались в кокс вследствие dealкилирования алифатических цепей при термоллизе, что привело к полному расходованию водорода и обогащению углерода. Таким образом, удаление асфальтенов из тяжелого нефтяного сырья – эффективное решение части проблем, свя-

занных с процессом переработки тяжелой нефти и повышением качества жидких продуктов.

Процесс деасфальтазации нефти растворителем облегчает ее дальнейшее извлечение из гудрона благодаря удалению асфальтенов и тяжелых смол (нерастворимых в растворителях для деасфальтизации), что приводит к удалению металлов и серы из исходного сырья, содержащего асфальтены. В [16, 22–24] сообщается, что гидрокрекинг ДАН обычно выполняется с использованием гетерогенных катализаторов, таких как $\text{Co-Mo-Ni/Al}_2\text{O}_3$. ДАН проявила более высокую активность при гидрокрекинге, чем гудрон, но кокс по-прежнему образовывался из смол и ароматического сырья во время ее гидрокрекинга в присутствии катализатора $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ [23]. Кроме того, продукты, полученные в результате гидрокрекинга ДАН в присутствии катализаторов $\text{NiMoS/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS-TiO}_2\text{-USY}$, были дистиллированы на пять фракций (бензин, керосин, газойль, вакуумный газойль и смолы) и охарактеризованы методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионной спектроскопией, чтобы оценить эффективность гидрокрекинга, определив распределение в продуктах атомов C, S и N [24].

В предыдущих исследованиях эффективность гидрокрекинга ДАН оценивали, исходя из изменения перегнанных фракций в жидких продуктах; однако это изменение не указывает на изменение химической структуры продуктов или роли катализаторов и H_2 . Кроме того, хотя гидрокрекинг ДАН на коммерческих гетерогенных катализаторах протекал легче, чем гидрокрекинг гудрона, благодаря удалению асфальтенов, кокс, тем не менее, образовывался во время процесса гидрокрекинга ДАН на дезактивированном катализаторе. В данном исследовании для изучения и контроля образования кокса при гидрокрекинге реакционной смеси, не содержащей асфальтенов, использовали дисперсный прекурсор – октаноат молибдена.

В данной работе проведен термический крекинг и некаталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН для выяснения воздействия H_2 по сравнению с N_2 . Тенденция к агрегации смол в ДАН после некаталитического гидрокрекинга была исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА) асфальтенов и кокса. Каталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН также проводили в полупериодическом реакторе для определения роли прекурсора – октаноата мо-

либдена. Каталитический гидрокрекинг сравнили с некаталитическим с точки зрения активности в процессе гидрокрекинга, качества продуктов и распределения предельных углеводородов, ароматических нефтепродуктов, смол и асфальтенов (SARA). SARA-анализ указывает на изменение химической структуры продуктов, полученных в результате некаталитического и каталитического гидрокрекингов, что способствует глубокому пониманию роли катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Разделение реакционной смеси C_5 -ДАН и продуктов реакции. Фракцию C_5 -ДАН отделили от гудрона, предоставленного корпорацией Hyundai Oilbank Corporation (Корея), применив метод экстракции растворителем *n*-пентаном, и использовали ее в качестве исходной реакционной смеси. Схема метода разделения показана на рис. 1. Методы разделения C_5 -ДАН были такими же, как и методы, упомянутые в нашем предыдущем исследовании [6]. Свойства C_5 -ДАН и гудрона приведены в табл. 1. Гудрон продемонстрировал высокую концентрацию асфальтенов (25 мас. %). Методом экстракции растворителем из гудрона было удалено 90.3% асфальтенов; получена высококачественная C_5 -ДАН с низким содержанием асфальтенов (2.4 мас. %). Это указывает на то, что метод экстракции растворителем эффективно уменьшает количество микроуглеродистого остатка, N, S и металлов.

Эксперименты по крекингу. Термический и некаталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН производили в реакторе периодического типа компании Parf объемом 100 мл в присутствии газов N_2 и H_2 . В реактор было добавлено в общей сложности 20 г C_5 -ДАН, газ подавали при давлении 80 бар и температуре 80°C. Температуру повышали с 80°C до желаемой температуры реакции 410°C. Реакцию проводили в течение 0.5–12 ч при интенсивном перемешивании (1500 об./мин). Детальная процедура проведения реакции была аналогична методу, упомянутому в нашем предыдущем исследовании [7].

Каталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН проводили в полупериодическом реакторе при давлении H_2 110 бар и концентрации молибдена 1000 ppm

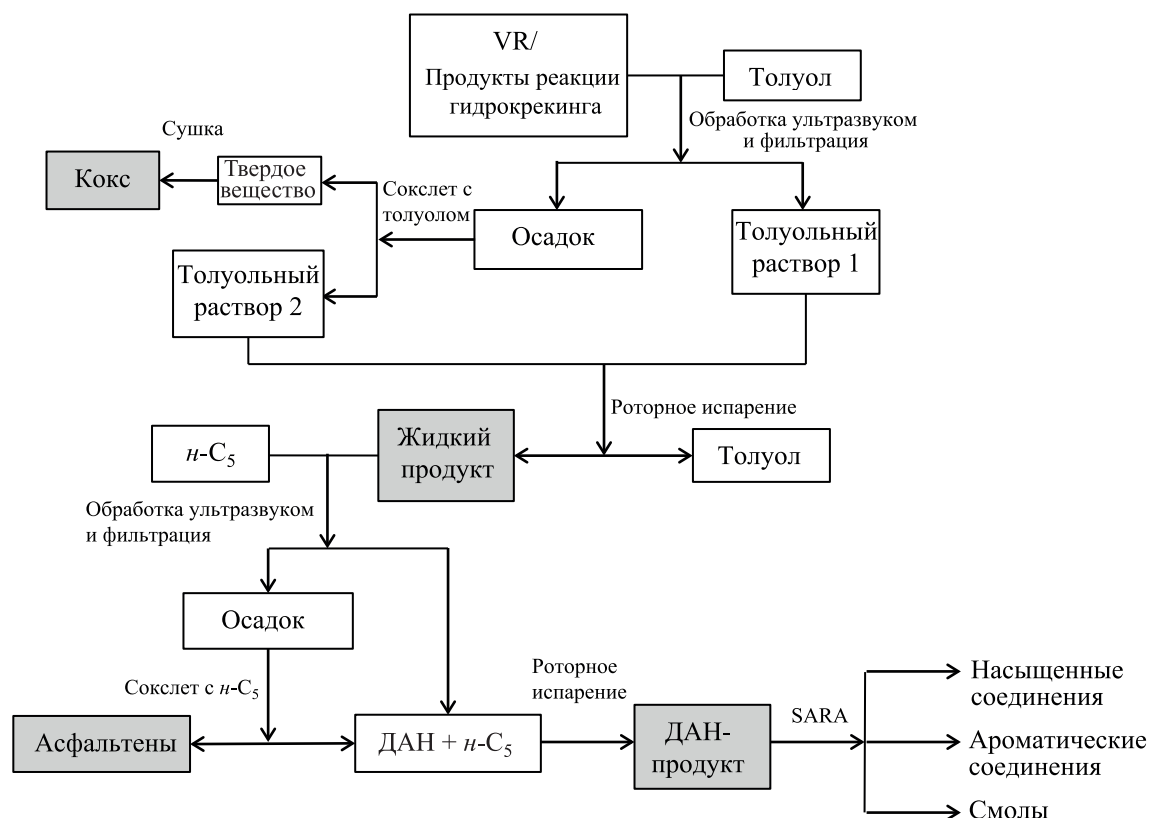


Рис. 1. Процедура отделения кокса, асфальтенов и ДАН от продуктов реакции.

при использовании в качестве прекурсора октао-та молибдена (15.4 мас. % молибдена; приобретено у Shepherd) при 410°C. Если в периодическом реакторе давление не было постоянным, а уменьша-

лось из-за потребления H_2 или увеличивалось из-за газообразования, то в полупериодическом реакторе, напротив, давление реакции поддерживалось постоянным за счет непрерывного добавления H_2

Таблица 1. Свойства гудрона и сырья C_5 -ДАН

Свойства	Гудрон	C_5 -ДАН
Содержание элементов		
H/C	1.45	1.61
N, мас. %	0.5	0.3
S, мас. %	5.9	4.3
Ni, ppm	72.3	11.1
V, ppm	309.1	50.6
Микроуглеродистый остаток, мас. %	23.3	11.1
C_5 -асфальтены, мас. %	25.0	0
Фракция имитированной дистилляции (мас. %)		
Вакуумный газойль (343–524°C)	21.5	22.6
Остаток (524°C – температура выкипания)	78.5	77.4
SARA-распределение, мас. %		
Насыщенные углеводороды	5.0	10.3
Ароматические нефтепродукты	51.8	68.4
Смолы	18.4	19.0
Асфальтены	24.8	2.4

через регулятор массового расхода. Давление реакции было зафиксировано на уровне 110 бар с помощью регулятора TESCO. Объем H_2 , добавленный во время реакции, регистрировали для расчета расхода H_2 .

Характеризация. Для точного исследования катализатор, диспергированный в жидком продукте, адсорбировали и концентрировали на активированном угле. После каталитического гидрокрекинга C_5 -ДАН в толуол добавляли смесь жидких продуктов (включая частицы молибдена) и активированного угля (Sigma-Aldrich), затем перемешивали при $300^\circ C$ в атмосфере N_2 в течение 1 ч в закрытом объеме. Твердое вещество отделяли от жидкости вакуумной фильтрацией и высушивали при температуре $110^\circ C$ в течение ночи. Активированный уголь с адсорбированными катализаторами изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ТЕМ; микроскоп Talos F200S) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС, XPS; спектрометр Kratos AXIS NOVA с излучением AlK_{α}) для определения морфологии активных частиц молибдена после реакции гидрокрекинга. Были записаны РФС-спектры молибдена $3d$, энергия связи соответствовала энергии пика $C 1s$ (284.8 эВ).

Легкие углеводороды и оставшийся после реакции H_2 были проанализированы на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Содержание микроуглеродистого остатка измеряли с помощью тестера MCRT-160 в соответствии со стандартом ASTM D 4530-03. Содержание насыщенных углеводородов, ароматических нефтепродуктов, смол и асфальтенов ДАН было определено при помощи прибора SARA (IATROSCAN MK-6s) с колонкой Chromarod-S5. Для определения кривых дистилляции жидких продуктов была проведена имитированная дистилляция (SIMDIS) GC с использованием прибора Agilent GC 7890 согласно стандарту ASTM 7169. Для определения содержания C, H, N и S, а также Ni и V в образцах проведены элементный анализ (анализатор Thermo Scientific Flash EA-2000 Organic Elemental Analyzer) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (прибор ICP-AES; Thermo Scientific Flash iCap 7400 Duo). На спектрометре Bruker Avance 500 была сняты спектры ^{13}C ЯМР.

ДАН растворяли в растворителе: дейтерохлороформ $CdCl_3$ (99.8%, Sigma-Aldrich без тетраметилсилана) с добавлением 0.1 М ацетилацетоната хрома(III) ($Cr(acac)_3$, Sigma-Aldrich) в качестве релаксационного агента [25].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) асфальтенов и кокса, образовавшихся в результате реакции, был проведен в дифрактометре высокой мощности Rigaku Ultima IV. Дифрактограммы ($2\theta = 6^\circ - 80^\circ$) регистрировали при комнатной температуре с использованием излучения CuK_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 40 кВ и 40 мА при скорости сканирования 1 мин^{-1} с размером шага 0.02° (2θ). Рентгенограммы были сглажены и развернуты в области $2\theta = 8^\circ - 35^\circ$ при помощи программного обеспечения Peak Fit версии 4.12 компании Syntex Software, Inc (США). Макроструктурные параметры асфальтенов и кокса, такие как содержание ароматических углеводородов (f_{a-XRD}), расстояние между соседними ароматическими π -системами (d_m), средняя высота соединенных ароматических π -систем, перпендикулярных плоскости π -системы (L_c) и количество ароматических π -систем в комплексном кластере (M) были рассчитаны с использованием уравнений (1)–(4), которые применялись в предыдущих исследованиях [6, 26–28].

$$f_{a-XRD} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}}, \quad (1)$$

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2)$$

$$L_c = \frac{\lambda}{\omega \cos \theta}, \quad (3)$$

$$M = \frac{L_c}{d_m} + 1. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительная активность термического крекинга и некаталитического гидрокрекинга C_5 -ДАН. Проведен ряд экспериментов по термическому крекингу и некаталитическому гидрокрекингу C_5 -ДАН в зависимости от времени реакции с целью выяснения влияния H_2 на термический крекинг C_5 -ДАН. Жидкая фракция была самым важным и ценным продуктом в процессе переработки нефти, количество которого уменьшалось по мере прохождения реакции в результате коксообразова-

Таблица 2. Экспериментальные данные, полученные при термическом крекинге, некаталитическом и каталитическом гидрокрекингах исходного сырья С₅-ДАН при температуре 410°C

Реакция	Термический крекинг				Некаталитический гидрокрекинг				Каталитический гидрокрекинг			
	1	1.5	2	4	1	2	4	8	1	4	8	12
Время реакции, ч												
Выход жидкого продукта, мас. % ^a	95.1	91.6	88.3	79.9	95.1	91.5	84.7	81.9	98.7	94.8	91.8	91.3
Глубокая переработка остатков, %	61.6	70.4	75.4	83.4	61.0	75.2	82.5	86.2	34.8	72.0	82.5	87.5
Потребление Н ₂ на 1 г исходной реакционной смеси, мас. %	0	0	0	0	0.36	0.55	0.70	1.98	0.85	2.95	4.81	6.48
Фракции жидкого продукта, мас. %												
Бензин, начальная точка кипения 177°C	8.0	9.9	11.1	16.6	10.3	14.4	19.1	24.1	4.7	10.9	18.4	16.6
Средний дистиллят, 177–343°C	20.7	24.9	26.5	28.4	19.1	25.7	27.5	27.8	8.5	23.2	30.5	34.1
Вакуумный газойль, 343–524°C	36.6	33.9	31.7	22.0	35.5	32.3	24.6	19.3	35.0	39.1	33.6	30.9
Остаток. 524°C – температура выкипания	29.8	22.9	19.1	12.9	30.2	19.2	13.5	10.7	50.4	21.7	9.4	9.7
SARA-фракции в ДАН, мас. % ^b												
Насыщенные углеводороды	нет	нет	нет	Нет	14.5	15.5	10.6	8.3	15.6	29.8	28.6	26.9
Ароматические нефтепродукты	нет	нет	нет	Нет	57.9	54.9	54.1	54.6	75.8	58.4	57.0	57.9
Смолы	нет	нет	нет	Нет	18.3	14.2	10.4	9.4	7.3	6.3	4.4	4.1
Асфальтены	нет	нет	нет	Нет	1.0	2.0	1.9	1.4	0	0	1.4	1.8

^a Выход жидкого продукта, мас. % = 100 – выход кокса – выход газа.

^b Нет = не указывается

ния и при переходе к газовой фазе. Для определения степени перегонки жидкие продукты были разделены на четыре фракции с различными интервалами температуры кипения: бензин (начальная точка кипения 177°C), средний дистиллят (177–343°C), вакуумный газойль (343–524°C) и твердый остаток (524°C – температура выкипания).

В табл. 2 приводится информация о выходе жидкого продукта, глубокой переработке остатков, потреблении Н₂, имитированной дистилляции и SARA-анализе фракций жидких продуктов, полученных в результате термического крекинга, некаталитического и каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН в зависимости от времени реакции. Глубокая переработка остатков и распределение жидких фракций, полученных в результате термического крекинга, были аналогичны тем, которые были получены при некаталитическом гидрокрекинге при таком же времени реакции. Из табл. 2 видно, что степень переработки остатков постоянно увеличивалась по мере увеличения времени реакции. Было также отмечено, что количество легких фракций, таких как бензин и средний дистиллят, увеличивается, в то время как количество вакуумного газойля уменьшается с увеличением переработки остатков. Это указывает на то, что крекинг тяжелых нефтей

на легкие фракции происходит за счет тепловой энергии, в то время как выход жидкого продукта, полученного в результате термического крекинга, был несколько ниже, чем результат некаталитического гидрокрекинга при тех же условиях конверсии.

На рис. 2 показано распределение газа, деасфальтированной нефти, асфальтенов и кокса, полученных в результате термического крекинга, некаталитического и каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН. Было отмечено, что кокс образовывался при термическом крекинге С₅-ДАН, хотя в исходной реакционной смеси не содержалось асфальтенов. Как показано на рис. 2, при термическом крекинге выход кокса выше, чем при реакции некаталитического гидрокрекинга. Выход асфальтенов быстро увеличивается на начальном этапе реакции как при термическом крекинге, так и при некаталитическом гидрокрекинге, а затем незначительно снижается за счет образования кокса из асфальтенов. При термическом крекинге выход асфальтенов увеличивался более резко, чем при некаталитическом гидрокрекинге, и снижался через 2 ч. Хорошо известно, что гидрокрекинг в суспензионной фазе протекает через свободнорадикальный термолиз [29, 30], что способствует конденсации полиаро-

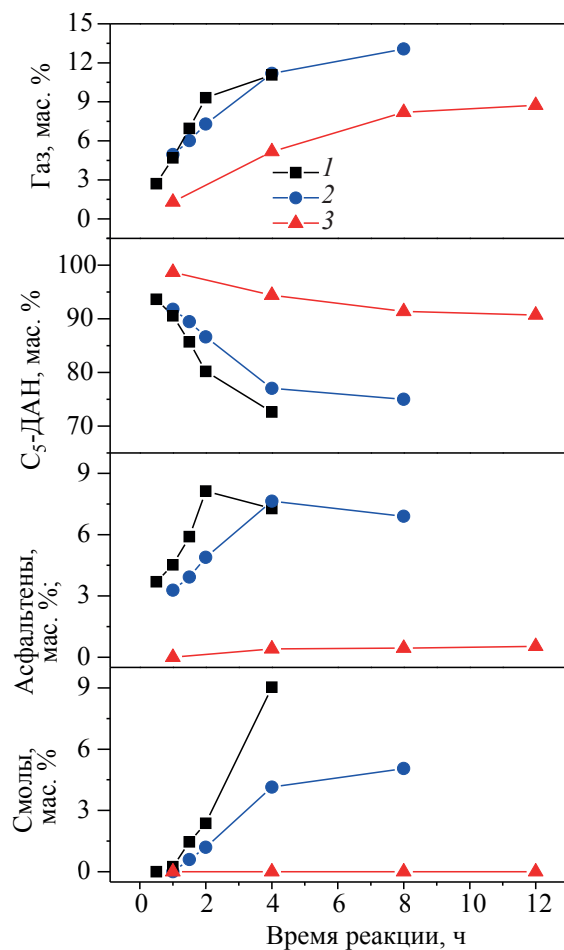


Рис. 2. Выходы газа, C₅-ДАН, асфальтенов и кокса, полученные при (1) термическом крекинге, (2) некаталитическом и (3) каталитическом гидрокрекингах исходной реакционной смеси C₅-ДАН. Условия реакции: T = 410°C, P = 80 бар при 80°C для термического крекинга и некаталитического гидрокрекинга и 110 бар при концентрации молибдена из октаноата молибдена 1000 ppm для каталитического гидрокрекинга.

матических соединений, а также β-отщеплению алкильных заместителей. При каталитическом гидрокрекинге ионы S, расположенные в углах и на ребрах кристаллической решетки в MoS₂, могут легко заменяться H₂, что приводит к образованию атомного водорода, в результате чего подавляется радикальная полимеризация [31, 32]. Также сообщалось, что свободные радикалы углеводородов рекомбинируют с участием молекул H₂ [30]. Хотя скорость переноса водорода при некаталитическом

гидрокрекинге была меньше, чем при каталитическом, некаталитический гидрокрекинг показал несколько лучшие результаты реакции с более низким выходом кокса, чем реакция термического крекинга, поскольку H₂ привел к реакции гидрирования и стабилизировал свободные радикалы во время реакции термического крекинга. Было также отмечено, что потребление H₂ на 1 г исходного сырья увеличивалось по мере увеличения времени реакции с 1 до 8 ч (табл. 2).

Агрегация смол в C₅-ДАН при некаталитическом гидрокрекинге. Показано, что в процессе гидрокрекинга растворимость асфальтенов снижается из-за увеличения содержания ароматических углеводородов, образующихся за счет разрыва алифатических цепей молекул асфальтенов, что приводит к агрегации и осаждению асфальтенов в кокс [6, 15, 33–35]. В смолах меньше полярных молекул и они меньшего размера, чем асфальтены, но их молекулярные структуры схожи [36]. Поэтому предполагалось, что образование асфальтенов и кокса из C₅-ДАН можно отнести к агрегации смол в исходном сырье при реакциях некаталитического гидрокрекинга.

После завершения реакций ДАН отделили от общего жидкого продукта путем удаления асфальтенов и кокса. Изменения SARA-фракций в C₅-ДАН, полученных в результате некаталитического гидрокрекинга, также видны в табл. 2. Во время реакций количество предельных углеводородов несколько уменьшилось за счет образования газовых продуктов крекинга, в то время как количество ароматических нефтепродуктов стало почти постоянным. Было также отмечено, что количество смол уменьшается как в результате превращения в легкие фракции, так и вследствие агрегации, при которой образуются асфальтены (см. рис. 2).

Агрегация в более тяжелые фракции также определялась методом PCA асфальтенов и кокса. На дифрактограммах при температуре около 20 и 25°C появились два значительных пика. Известно, что γ-диапазон при температуре около 20°C включает информацию об алифатических частях, а полоса (002) с пиком около 25°C указывает на соединение ароматических π-систем [6, 23, 24, 26]. Тенденция асфальтенов к агрегации при некаталитическом гидрокрекинге C₅-ДАН показана на рис. 3, на котором изображены дифрактограммы и

Таблица 3. Параметры кристалличности, полученные на основе дифрактограмм асфальтенов и кокса после некаталитического гидрокрекинга исходного сырья С₅-ДАН при температуре 410°C

Продукт	Асфальтены				Кокс		Определения
	1	2	4	8	4	8	
Время реакции, ч							
f_{A-XRD} , %	17.9	20.9	21.6	29.7	36.6	43.2	Ароматичность асфальтенов в кластере
d_m , Å	3.5	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	Расстояние между ароматическими π -системами
L_c , Å	15.4	15.5	16.2	15.9	20.2	21.6	Средняя высота упаковки ароматических π -систем
M	5.3	5.4	5.6	5.5	6.8	7.2	Количество ароматических π -систем в кластере

пики асфальтенов, полученные в результате реакции за 1–8 ч.

Было отмечено, что интенсивность полосы (002) увеличивается по мере увеличения времени реакции. Это означает, что агрегация асфальтенов произошла во время реакций некаталитического гидрокрекинга, как уже было показано в нашем предыдущем исследовании [6]. Агрегация асфальтенов произошла из-за уменьшения стерического эффекта молекул асфальтенов, вызванного разрывом алкильных боковых цепей [6, 5, 33–35]. Параметры кристалличности асфальтенов и кокса, полученных в результате некаталитического гидрокрекинга С₅-ДАН, обобщены в табл. 3. Ароматичность асфальтенов (f_{a-XRD}) значительно возросла по мере увеличения времени реакции из-за деалкилирования боковых цепей. Количество ароматических π -систем в соединенных кластерах асфальтенов (M), по-видимому, осталось неизменным, поскольку последние с большим значением M могут быть преобразованы в кокс. Тенденция к агрегации кокса также усилилась по мере увеличения времени реакции; она была значительно выше, чем у асфальтенов, образующихся в тех же условиях реакции. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что кокс образовывался при некаталитическом гидрокрекинге С₅-ДАН из-за преобразования смол в асфальтены с последующим преобразованием асфальтенов в кокс в результате агрегации полиароматических колец, хотя в исходном сырье С₅-ДАН не было асфальтенов.

Роль дисперсного катализатора в каталитическом гидрокрекинге С₅-ДАН. Каталитический гидрокрекинг С₅-ДАН производился в присутствии молибдена (1000 ppm), чтобы выяснить влияние катализатора на ход реакции гидрокрекинга исходной реакционной смеси из ДАН. В [37] сообщается, что

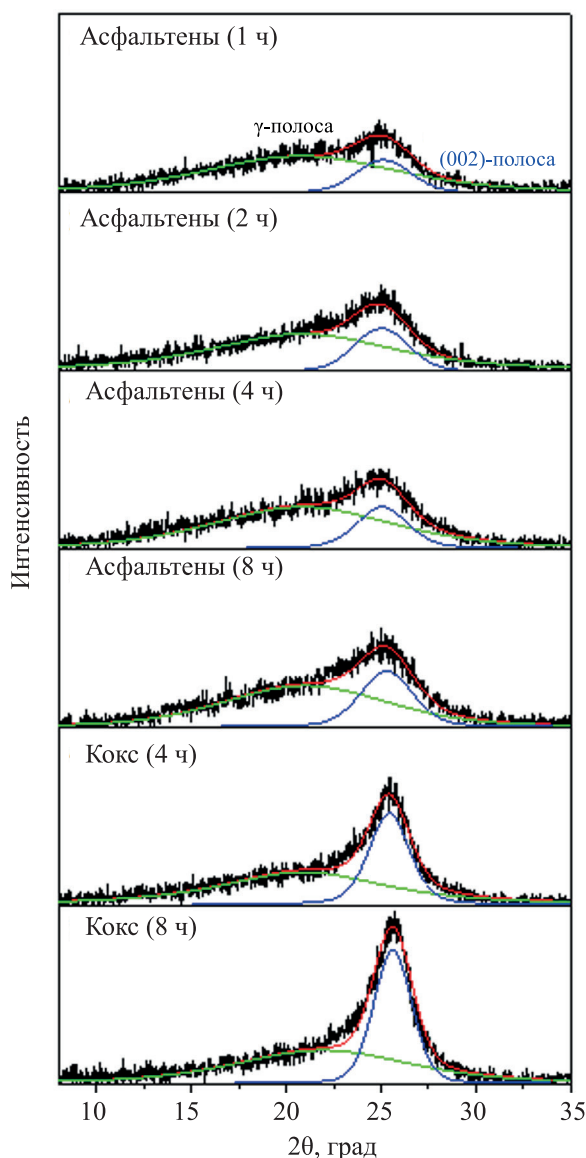


Рис. 3. Дифрактограммы и деконволюционные пики асфальтенов и кокса, полученные при некаталитическом гидрокрекинге исходного сырья С₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^\circ\text{C}$, $P = 80$ бар при 80°C .

катализатор на основе молибдена в виде суспензии может улучшить гидрирующую способность в процессе гидрокрекинга гудрона и предотвратить образование кокса путем ингибирования полимеризации тяжелых молекул в кокс. Как было показано в нашем предыдущем исследовании [6], при гидрокрекинге исходной реакционной смеси с высоким содержанием асфальтенов дисперсный катализатор также ингибировал образование кокса. В данной работе в аналогичном эксперименте при применении катализатора выход асфальтенов составлял менее 1 мас. %, даже при условии высокой конверсии кокс не образовался (рис. 2). Это указывает на то, что катализатор ингибировал агрегацию в более тяжелые молекулы, что способствовало значительному увеличению периода индукции кокса по сравнению с некаталитической реакцией гидрокрекинга. При каталитическом гидрокрекинге глубокая переработка мазута проходит менее активно, чем при некаталитическом гидрокрекинге при относительно коротком времени реакции (<1 ч); это означает, что полимеризация в тяжелые молекулы быстро происходила в начале реакции, когда катализатор отсутствовал. Это также может быть связано с быстрым увеличением выхода асфальтенов в начале некаталитической реакции гидрокрекинга. Газообразование при некаталитическом гидрокрекинге C_5 -ДАН было выше, чем при реакции каталитического гидрокрекинга (рис. 2). Асфальтены были основным источником образования газов при гидрокрекинге нефти Мауа, за которыми следовали смолы и вакуумный газойль [38]. В этой же работе сообщается, что катализатор препятствует участию смол и вакуумного газойля в газообразовании. Это хорошо согласовывалось с нашими результатами. Было отмечено, что каталитический гидрокрекинг характеризуется более высоким выходом жидкого продукта и потреблением H_2 по сравнению с реакцией некаталитического гидрокрекинга (табл. 2). Потребление H_2 значительно увеличилось с 0.85 до 6.48% по массе по мере увеличения времени реакции. Водород расходуется при рекомбинации свободных радикалов, гидрировании ненасыщенных связей и размыкании колец полиароматических соединений при каталитическом гидрокрекинге [29, 37]. Таким образом, в ДАН в результате каталитического гидрокрекинга было получено меньшее количество смол и большее количество

насыщенных углеводородов, чем в результате реакций некаталитического гидрокрекинга (табл. 2). В табл. 2 приводится также краткая информация о фракции жидких продуктов имитированной дистилляции, полученных в результате некаталитического и каталитического гидрокрекинга C_5 -ДАН. Было отмечено, что при каталитическом гидрокрекинге выход фракций среднего дистиллята и вакуумного газойля выше, чем при некаталитическом гидрокрекинге, поскольку свободные радикалы, приводящие к термолизу, могут быть стабилизированы водородом. Этой стабилизации свободных радикалов способствовало применение дисперсного катализатора. Также было отмечено, что конверсия остатков и деасфальтированной нефти увеличилась в начале реакции и стала почти постоянной. Сообщается, что скорость конверсии уменьшается по мере увеличения времени реакции в процессе гидрокрекинга тяжелой нефти, так как скорость размыкания полиароматического кольца ниже, чем у реакций диссоциации или деалкилирования [38]. Эти результаты хорошо соответствуют результатам предыдущих исследований.

Активную фазу дисперсного катализатора изучили, исследовав кокс различными методами, такими как рентгенография [29, 39], РФС [7, 29], передающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR-ТЕМ) [7, 39—41], спектроскопия тонкой структуры с расширенным рентгеновским поглощением [41]. В данном исследовании, поскольку во время реакций каталитического гидрокрекинга почти не образовался кокс, использовали активированный уголь в качестве адсорбента дисперсного молибденсодержащего катализатора в жидких продуктах, о чем говорится в экспериментальном разделе. На рис. 4 показано изображение спектров молибдена дисперсного катализатора в активированном угле, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На снимке, полученном при помощи ПЭМ высокого разрешения, показаны кристаллические многослойные пластины MO_2 на активированном угле со средним размером 5.4 нм (рис. 4а). Чтобы выявить основные активные частицы, катализатор, адсорбированный на активированном угле (рис. 4б), исследовали методом трехмерной рентгеновской фотоэлектронной спек-

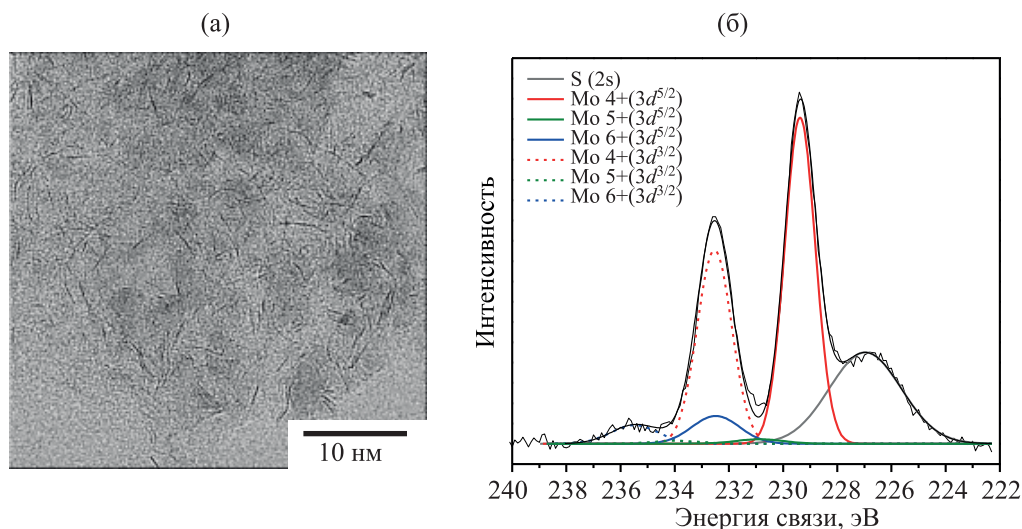


Рис. 4. (а) ПЭМ-изображения кристаллических многослойных пластин MoO_2 на активированном угле; (б) Спектры РФС Мо из дисперсного молибденсодержащего катализатора, адсорбированного на активированном угле (через 1 ч процесса). Условия реакции: $T = 410^\circ\text{C}$, $P = 110$ бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена.

троскопии. Исследование показало наличие частиц с тремя степенями окисления Мо (Mo^{4+} , Mo^{5+} и Mo^{6+}) и было обнаружено, что Mo^{4+} , соответствующие MoS_2 , являются основными частицами молибдена (85.2 мас. % в общем Мо). Эти результаты свидетельствуют о том, что прекурсор катализатора октаноат молибдена в основном превратился в MoS_2 , который выступал в качестве катализатора при каталитическом гидрокрекинге C_5 -ДАН. Сообщалось, что частицы нанесенного катализатора MoS_2 могут образовываться из прекурсоров катализатора на основе молибдена и источников серы [42]. Нахождение в исходном сырье C_5 -ДАН большого количества S (4.3 мас. %) послужило источником получения MoS_2 во время реакции.

Сопоставление качества продуктов, полученных при некаталитическом и каталитическом гидрокрекинге C_5 -ДАН, позволило подтвердить роль катализатора. На рис. 5 показано соотношение Н/С и содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН, полученном в результате этих процессов. При некаталитическом гидрокрекинге соотношение Н/С постоянно снижалось, что свидетельствует о том, что в продукте ДАН по мере увеличения времени реакции оставалось больше ароматических соединений. Это говорит о том, что некаталитический гидрокрекинг способствовал dealкилированию алифатических цепей, а не раскрытию кольца полиароматических систем.

Полиароматические системы, остающиеся в продукте ДАН, по-видимому, вызывают образование агрегаций, что приводит к образованию асфальтенов и кокса во время реакции, как показано на рис. 2. Напротив, соотношение Н/С продукта ДАН,

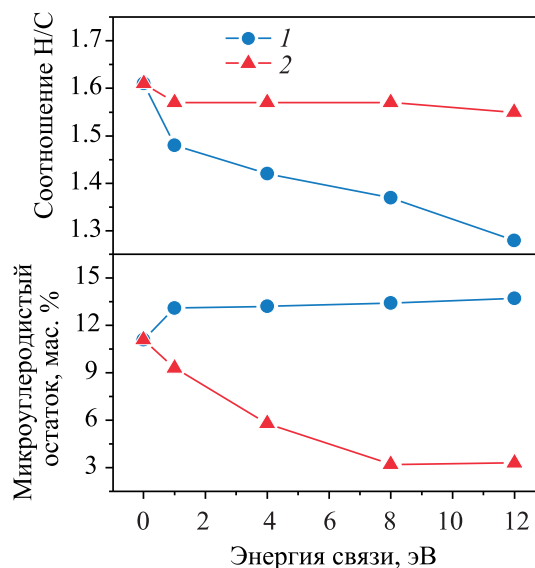


Рис. 5. Соотношение Н/С и содержание микроуглеродистого остатка в продуктах C_5 -ДАН, полученных в результате (1) некаталитического и (2) каталитического гидрокрекинга исходного сырья из C_5 -ДАН. Условия реакции: $T = 410^\circ\text{C}$, $P = 80$ бар при 80°C для некаталитического гидрокрекинга и 110 бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена для каталитического гидрокрекинга.

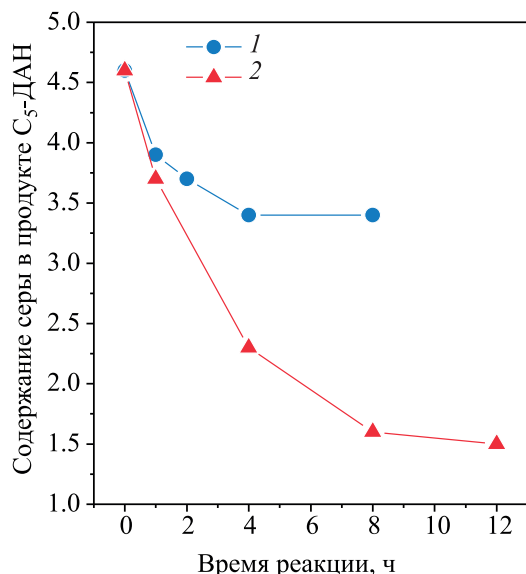


Рис. 6. Содержание S в продуктах C₅-ДАН, полученных в результате (1) некаталитического и (2) каталитического гидрокрекинга исходного сырья C₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}\text{C}$, $P = 80$ бар при 80°C для некаталитического гидрокрекинга и 110 бар с 1000 ppm Mo из октаоата молибдена для каталитического гидрокрекинга.

полученного в результате каталитического гидрокрекинга, несколько уменьшилось, а затем оставалось постоянным во время реакции. Это означает, что катализатор сыграл ключевую роль в обеспечении насыщения и раскрытия кольца полиароматических систем во время реакции, что привело к образованию большего количества ароматических и насыщенных углеводородов (табл. 2). Было отмечено, что содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН, полученном в результате каталитического гидрокрекинга, значительно снизилось во время реакции. Известно, что микроуглеродистый остаток является решающим фактором, связанным с образованием кокса [23]. Это означает, что из-за катализатора увеличилась конверсия тяжелых фракций в C₅-ДАН в более легкие, что привело к уменьшению количества предшественников образования кокса в продукте ДАН. В результате кокс не образовался и образовалось совсем небольшое количество асфальтенов только во время реакции каталитического гидрокрекинга. В отсутствие катализатора содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН несколько увеличилось и затем поддерживалось во время реакции некаталитического гидрокрекинга, поскольку более тя-

желые асфальтены и кокс с высоким содержанием микроуглеродистого остатка уже были отделены от продукта ДАН. Эти результаты свидетельствуют о том, что образование кокса практически не наблюдалось в присутствии дисперсного катализатора даже в исходных реакционных смесях, не содержащих асфальтенов.

Содержание N составляло 0.3 мас. % в исходной реакционной смеси C₅-ДАН. Содержание N в продукте ДАН после каталитического гидрокрекинга составило 0.4 мас. %. Это указывает на то, что катализатор в суспензионной фазе не влияет на удаление N. Это можно объяснить тем, что N обычно находится внутри колец гетероорганических соединений и в основном не удаляется даже после реакции гидрокрекинга [43]. В [44] сообщалось, что для удаления частиц N требуется большее поглощение водорода. В отличие от частиц N, S находится как в алифатических цепях, так и в кольцах, а разложение тяжелой нефти путем удаления S является одной из основных реакций в процессе гидрокрекинга, поскольку связь S–C слабее связи C–C [45]. Сообщалось также, что удаление S (гидрообессеривание) в ДАН проще, чем удаление N (гидродеазотирование) [22]. На рис. 6 показано изменение содержания S в продукте ДАН, полученном в результате некаталитического и каталитического гидрокрекинга C₅-ДАН. Содержание S в продукте ДАН снизилось с 4.6 до 3.4 мас. % после некаталитического гидрокрекинга в течение 8 ч, тогда как содержание S в продукте ДАН, полученном в результате каталитического гидрокрекинга, значительно снизилось (до 1.6 мас. % за 8 ч). Эти результаты подкрепляют мнение о том, что катализатор в суспензионной фазе способствовал удалению S из продукта ДАН в результате реакций гидрообессеривания.

Ограничения возможностей катализатора также были исследованы на основе результатов качества продукции. Выход смол и ароматических соединений в продукте ДАН был в основном постоянным после длительного времени реакции (8–12 ч). Кроме того, соотношение H/C и содержание микроуглеродистого остатка и S в продукте ДАН также оставалось неизменным после длительного времени реакции. На рис. 7 показаны спектры ¹³C ЯМР продукта ДАН, полученного в результате каталитического гидрокрекинга. Наблюдается разница у

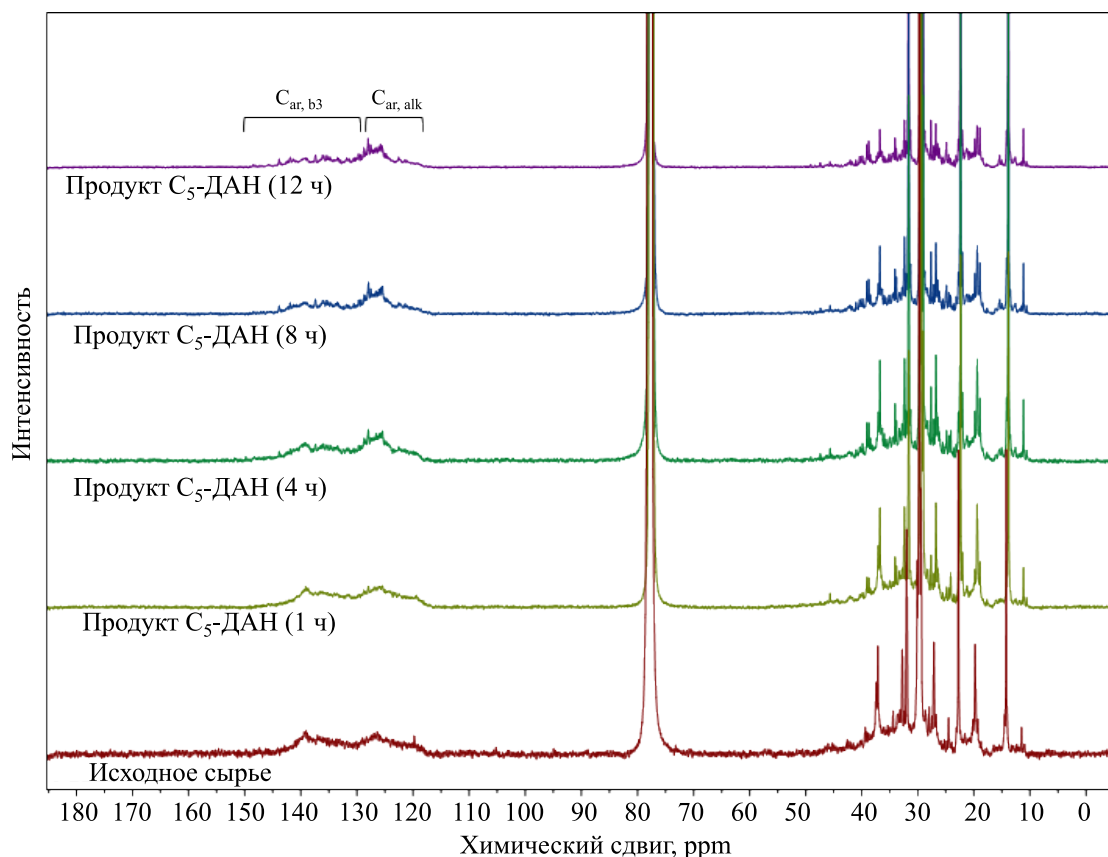


Рис. 7. Спектры ^{13}C ЯМР продуктов C_5 -ДАН, полученных в результате каталитического гидрокрекинга исходного сырья C_5 -ДАН. Условия реакции: $T = 410^\circ\text{C}$, $P = 110$ бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена.

ароматического углерода в диапазоне химических сдвигов 100–150 ppm. Сообщается, что диапазон химического сдвига 118–128.5 ppm можно объяснить присутствием ароматического углерода, несущего водород в тройной мостиковой связи ($\text{C}_{\text{ar, b3}}$), в то время как ароматический углерод прикрепляется к алкильным боковым цепям без CH_3 ($\text{C}_{\text{ar, alk}}$), что вызывает химический сдвиг на 128–150 ppm [25, 46]. Очевидно, что ароматический углерод подвергся гидрокрекингу, что привело к исчезновению этих пиков по мере увеличения времени реакции. Пики ароматического углерода уменьшались в первые 4 ч реакции, затем, казалось, оставались неизменными между 8 и 12 ч. Это наблюдение согласуется с другими результатами, как было показано ранее. Это можно объяснить тем, что некоторые тяжелые фракции в C_5 -ДАН были преобразованы, но все еще оставались полиароматическими соединениями даже после реакции каталитического гидрокрекинга и потребовалось много времени для

преобразования этих тяжелых фракций в более легкие без образования кокса.

Таким образом, активность в процессе гидрокрекинга C_5 -ДАН была исследована под давлением в атмосфере N_2 и H_2 в отсутствие и в присутствии прекурсора октаноата молибдена. Термический крекинг показал более высокий выход кокса, чем некаталитический гидрокрекинг. Несмотря на то, что присутствие H_2 привело к подавлению образования асфальтенов и снижению выхода кокса, кокс все же образовался при отсутствии катализатора. На дифрактограммах видно, что агрегация тяжелых фракций в C_5 -ДАН вызвала образование асфальтенов и кокса при реакциях некаталитического гидрокрекинга. При применении дисперсного катализатора выход асфальтенов составил менее 1 мас. % и даже при высокой конверсии кокс не образовался. Катализатор способствовал реакциям гидрирования и стабилизации свободных радикалов, что привело к увеличению объема жидких про-

дуктов за счет ингибирования образования кокса. Качество продукта также повысилось в результате каталитического гидрокрекинга с точки зрения соотношения Н/С и содержания микроуглеродистого остатка и S. Долгосрочные испытания каталитического гидрокрекинга выявили ограничения каталитического гидрирования полиароматических фракций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эта работа поддержана грантом Национального исследовательского совета по науке и технологиям, предоставленного правительством Кореи (No. CRC-14-1-KRICT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ngoc Thuy Nguyen, Post-Doctoral Fellow; ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-6741-7933>

Ki Hyuk Kang, Senior Researcher; ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-2638-4658>

Pill Won Seo, Researcher; ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-0688-9907>

Narae Kang, Post-Doctoral Fellow; ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-0021-4538>

Duy Van Pham, Ph.D. Student; ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9526-8285>

Gyoo Tae Kim, Principal Researcher; ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-0462-5000>

Sunyoung Park, Senior Researcher; ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-2698-328X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J.* Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 248–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016>
2. *Zhang S., Liu D., Deng W., Que G.* A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 3057–3062. <https://doi.org/10.1021/ef700253f>
3. *Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W.* A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 43. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.057>
4. *Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Mentanari E., Moscotti D., Pollesel P.* Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives // *J. Catal.* 2013. V. 308. P. 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002>
5. *Calderón C.J., Ancheyta J.* Modeling of slurry-phase reactors for hydrocracking of Heavy oils // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 2525–2543. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02807>
6. *Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.-K.* Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
7. *Nguyen N.T., Park S., Jung J., Cho J., Lee C.W., Park Y.-K.* Comparative reactivity between thermal and catalytic hydrocracking of vacuum residue: Effect of asphaltenes // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 61. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.044>
8. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G.* Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 1233–1238. <https://doi.org/10.1021/ef030023>
9. *Trejo F., Ancheyta J.* Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude // *Catal. Today*. 2005. V. 109. P. 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.005>
10. *Trejo F., Ancheyta J., Centeno G., Marroquin G.* Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural Parameters // *Catal. Today*. 2005. V. 109. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.013>
11. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Speight J.G.* Asphaltene characterization as function of time on-stream during hydroprocessing of Maya crude // *Catal. Today*. 2005. V. 109. P. 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.004>
12. *Goncalves M.L.A., Ribeiro D.A., Teixeira A.M.R.F., Teixeira M.A.G.* Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different brazilian distillation residues // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 619–623. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.022>
13. *Wang J., Anthony E.J.* A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00430-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00430-X)
14. *Rahmani S., Gray M.R.* Dependence of molecular kinetics of asphaltene cracking on chemical composition //

- Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 141–152. <https://doi.org/10.1080/10916460601054297>
15. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltene on hydroprocessing of heavy oils and residua // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 295. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
 16. Sámano V., Guerrero F., Ancheyta J., Trejo F., Díaz J.A.I. A batch reactor study of the effect of deasphalting on hydrotreating of heavy oil // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.004>
 17. Akmaz S., Gurkaynak M.A., Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltene during pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2012. V. 96. P. 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.015>
 18. Zhao Y., Wei F., Yu Y. Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis // J. Petrol. Sci. Eng. 2010. V. 74. P. 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.08.002>
 19. Douda J., Alvarez R., Bolanos J.N. Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 2619–2628. <https://doi.org/10.1021/ef800024p>
 20. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltene // Fuel. 2001. V. 80. P. 1131–1146. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00178-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00178-2)
 21. Yasar M., Trauth D.M., Klein M.Y. Asphaltene and resid pyrolysis. 2. The effect of reaction environment on pathways and selectivities // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 504–509. <https://doi.org/10.1021/ef0000577>
 22. Ahmed H.S., El-Kady F.Y. Hydrocracking deasphalted oil from an atmospheric residuum // Energy Sources. A. 2008. V. 30. P. 247–258. [10.1080/00908310600713826](https://doi.org/10.1080/00908310600713826)
 23. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K., Garg M.O. Coking propensity during hydroprocessing of vacuum residues, deasphalted oils, and asphaltene // Fuel. 2017. V. 203. P. 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.126>
 24. Pang W., Lee J.-K., Yoon S.-H., Mochida I., Ida T., Ushio M. Compositional analysis of deasphalted oils from arabian crude and their hydrocracked products // Fuel. Process. Technol. 2010. V. 91. P. 1517–1524. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.031>
 25. Dickinson E.M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C N.M.R spectroscopy // Fuel. 1980. V. 59. P. 290–294. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90211-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90211-2)
 26. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction // Anal. Chem. 1961. V. 33. P. 1587–1594. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
 27. Alhumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study // Fuel. 2015. V. 150. P. 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
 28. Tanaka R., Sato E., Hunt J.E., Winans R.E., Sato S.S., Takanohashi T. Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ef034082z>
 29. Du H., Li M., Liu D., Ren Y., Duan Y. Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: Effect of dispersed Mo catalyst // Appl. Petrochem. Res. 2015. V. 5. P. 89–98. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0092-8>
 30. Kawai H., Kumata F. Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 281–289. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00157-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00157-6)
 31. Breyse M., Furimsky E., Kasztelan S., Lacroix M., Perot G. Hydrogen activation by transition metal sulfides // Catal. Rev. –Sci. Eng. 2002. V. 44. P. 651–735. <https://doi.org/10.1081/CR-120015483>
 32. Sun M., Adjaye J., Nelson A.E. Theoretical investigation of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 263. P. 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.011>
 33. Spiecker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // Colloids Surf. A. 2003. V. 220. P. 9–27. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7)
 34. Bartholdy J., Andersen S.I. Changes in asphaltene stability during hydrotreating // Energy Fuels. 2000. V. 14. P. 52–55. <https://doi.org/10.1021/ef990121o>
 35. Bartholdy J., Lauridsen R., Mejlholm M., Andersen S.I. Effect of hydrotreatment on product sludge stability // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 1059–1062. <https://doi.org/10.1021/ef0100808>
 36. Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S. Asphaltene chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press -Taylor & Francis Group :New York, 2009.
 37. Rezaei H., Ardakani S.J., Smith K.J. Comparison of MoS₂ catalysts prepared from Mo-micelle and Mo-octoate precursors for hydroconversion of cold lake vacuum residue: Catalyst activity, coke properties and catalyst recycle // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 2768–2778. <https://doi.org/10.1021/ef300034s>
 38. Ortiz-Moreno H., Ramírez J., Sánchez-Minero F., Cuevas R., Ancheyta J. Hydrocracking of Maya crude oil in slurry-phase batch reactor. II. Effect of catalyst load // Fuel. 2014. V. 130. P. 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.050>
 39. Rezaei H., Liu X., Ardakani S.J., Smith K.J., Bricker M. A study of Cold Lake vacuum residue hydroconversion in batch and semi-batch reactors using unsupported

- MoS₂ catalysts // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.10.005>
40. *Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E.* The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1039/C2CY20448G>
41. *Kim S.-H., Kim K.-D., Lee Y.-K.* Effects of Dispersed MoS₂ Catalysts and Reaction Conditions on Slurry Phase Hydrocracking of Vacuum Residue // *J. Catal.* 2017. V. 347. P. 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.015>
42. *Sánchez J., Moreno A., Mondragon F., Smith K.J.* Morphological and structural properties of MoS₂ and MoS₂-amorphous silica-alumina dispersed catalysts for slurry-phase hydroconversion // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 7066–7077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01081>
43. *Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Elp J.V., George S.J., Chen J., Cramer S.P.* Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 252–258. <https://doi.org/10.1021/ja00054a036>
44. *Moses P.G.* An industrial perspective on the impact of Haldor Topsøe on computational chemistry // *J. Catal.* 2015. V. 328. P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.019>
45. *Yen T.F., Chilingarian G.V.* Asphaltenes and asphalts. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier, 2000.
46. *Alhumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Labadili H.M.S.* Characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 3812–3820. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03433>