

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ В ПИРОЛИЗЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2022 г. Yitang Zhong¹, Xiaodong Tang^{1,2,*}, Jingjing Li¹, Ting Zhang²

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 China

² State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500China

*E-mail: txda429@163.com

Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

В статье впервые исследовано влияние на каталитический пиролиз тяжелой нефти наночастиц Fe_3O_4 , наполненных углеродом, полученным из биомассы листьев гинкго ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$). Такие композиты получены с помощью экологически чистого и недорогого метода шарового помола сырья. Свойства наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ охарактеризованы с помощью аналитических методов XRD (рентгеноструктурный анализ), SEM (сканирующая растровая электронная микроскопия), EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия), TEM (просвечивающая электронная микроскопия), XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Результаты экспериментов показали, что с вводом в реакцию 0.05 мас. % катализатора при оптимальных условиях пиролиза (350°C, 30 мин) вязкость тяжелой нефти уменьшалась на 79.06%, а степень снижения вязкости увеличивалась на 18.93% по сравнению с пиролизом без катализатора. Предполагается, что этот катализатор обладает высокими активностью и стабильностью, необходимыми для усовершенствования каталитического процесса и снижения вязкости тяжелой нефти.

Ключевые слова: углеродная биомасса, оксид железа, тяжелая нефть, каталитический пиролиз, снижение вязкости

DOI: 10.31857/S0028242122040049, **EDN:** IGINFN

Нефть, являясь традиционным ископаемым и невозобновляемым ресурсом, широко применяется в аэрокосмической и оборонной отраслях промышленности, сельском хозяйстве и других областях повседневной жизни, и ее использование в значительной степени способствует быстрому развитию мировой экономики. С повышением уровня жизни людей потребность в энергии продолжает расти. Быстрое потребление нефтяных ресурсов, в основном обеспечиваемых традиционной нефтью, усиливает как истощение ее запасов, так и разрыв между спросом и предложением [1, 2]. Тяжелая нефть представляет собой разновидность нефти с высокой вязкостью и высокой плотностью и ее физические свойства существенно отличаются от свойств обычной нефти. Добыча тяжелой нефти

из подземных резервуаров сопряжена с определенными трудностями, в основном связанными с высоким содержанием таких тяжелых компонентов, как смолы и асфальтены, и относительно низким содержанием в ней легких компонентов [3, 4]. Поэтому, снижение вязкости, повышение текучести и улучшение качества являются ключом к эффективному использованию ресурсов тяжелой нефти.

Существуют различные методы снижения вязкости тяжелой нефти, включая такие, как нагрев, смешивание с легкой нефтью, смешивание с поверхностно-активными веществами, каталитический метод и др. [5–7]. Метод нагрева не пригоден при транспортировке тяжелой нефти по трубопроводам на большие расстояния, метод смешивания с

Таблица 1. Свойства сырья

Тяжелая нефть		Лист гинкго	
		Химический состав, мас. %	
Вязкость при 50°C, мПа·с	16000	С	45.10
Плотность, г/см ³	0.959	Н	5.50
Плотность в градусах API	13.9	О	34.00
Содержание SARA, мас. %	–	N	1.20
Насыщенные углеводороды	37.22	S	0.70
Ароматические углеводороды	23.81	Зола	13.50
Смола	37.58		
Асфальтены	1.38		

легкой нефтью требует большого количества легкой нефти и снижает ее качество. Метод смешивания с поверхностно-активными веществами является дорогостоящим. Каталитический же метод может необратимо изменить свойства и улучшить качество тяжелой нефти после каталитической пиролизической реакции. Очевидно, что катализатор играет ключевую роль в снижении вязкости тяжелой нефти.

В настоящее время изучено множество катализаторов для улучшения свойств тяжелой нефти, которые можно разделить на четыре категории: водорастворимые, нефтерастворимые, дисперсные и минеральные. Большое количество исследований показало, что все они воздействуют на снижение вязкости и улучшение качества тяжелой нефти вследствие присутствия в молекулах смол и асфальтенов связей C–S, C–N и C–O, разрыв которых разбивает большие молекулы на более мелкие [8]. X.-D. Tang и др. [9] синтезировали катализатор на основе биомассы опилок и хлорида никеля в качестве активатора, для каталитического улучшения свойств тяжелой нефти (содержание катализатора 0.2 мас. %, температура 320°C, время 30 мин), что позволило снизить вязкость тяжелой нефти на 95.63%. K. Guo и др. [10] изучили влияние насыщенного углеродом катализатора Ni/Ketjen Black на улучшение качества тяжелой нефти *in situ* и показали, что использование 0.3 мас. % катализатора при температуре 300°C в течение 2 ч в H₂ после каталитической пиролизической реакции снижает вязкость тяжелой нефти на 75.6 %.

В последние несколько десятилетий, биомасса, являясь возобновляемым и устойчивым материа-

лом, богатым углеродом, полученным из растений, животных или микроорганизмов, привлекла большое внимание исследователей в области углеродного материаловедения и катализа [11]. По сравнению с углеродными материалами, полученными из ископаемых ресурсов, биоуголь имеет преимущества, которые выражаются в низкой стоимости, широкой доступности, высоком естественном изобилии, возобновляемости и экологичности [12, 13]. Что еще важнее, после пиролиза в инертной атмосфере биомасса может сохранять свою естественную трехмерную слоистую структуру и множество химических/элементных компонентов, образуя наноразмерные поровые структуры с большим количеством поверхностных функциональных групп. Поэтому материалы из биоугля широко используются при накоплении и хранении энергии, преобразовании энергии и катализе [14–16].

В этой статье экологически чистым и недорогим методом измельчения в шаровой мельнице был изготовлен на углеродной основе катализатор Fe₃O₄/GLC и описаны его свойства. Также этот катализатор был использован для каталитического улучшения качества тяжелой нефти в лаборатории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Листья гинкго билоба (*Ginkgo biloba* L.), используемые для приготовления катализатора, были собраны на территории кампуса университета (Southwest Petroleum University, Chengdu). Тяжелая нефть получена из нефтяного месторождения Туха (Tuha), Китай. Свойства листа гинкго и тяжелой нефти представлены в табл. 1. Кроме того, все реагенты – ацетилацетонат железа

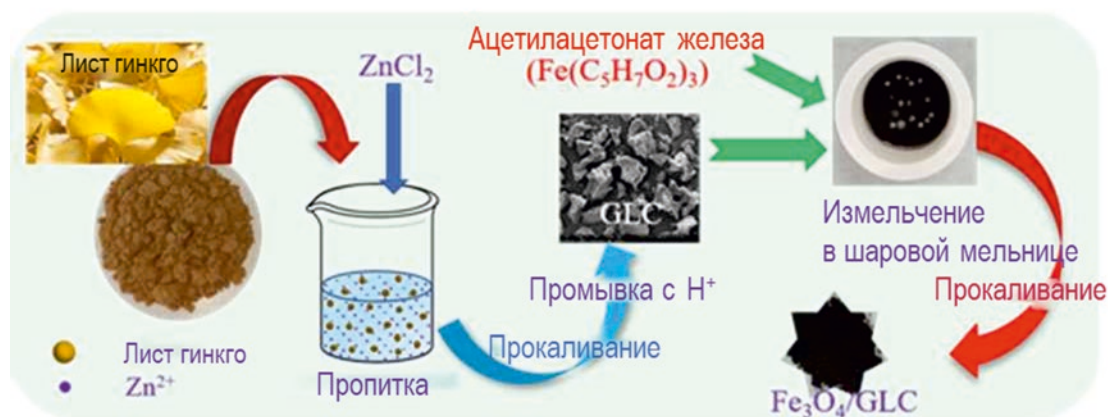


Рис. 1. Схема синтеза катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$.

($\geq 99.0\%$), хлорид цинка (чда, $\geq 98.0\%$), соляная кислота (чда, $\sim 37.0\%$), *n*-гептан (чда, $\geq 99.0\%$), толуол (чда, $\geq 99.5\%$), безводный этанол (чда, $\geq 99.7\%$), оксид алюминия (чда, $\geq 99.7\%$) и т. д. – были получены от компании Chengdu Kelong Chemical Reagent Co. Ltd. и не подвергались дополнительной обработке.

Приготовление катализатора. В качестве активирующего реагента была использована основа из активированного угля с высокой удельной поверхностью, полученного из биомассы, и хлорида цинка. Листья гинкго (GL) промывали деионизированной водой, сушили, а затем измельчали. Порошок GL получали путем просеивания на стандартном лабораторном сите с ячейкой 120. 15 г хлорида цинка растворяли в 120 мл деионизированной воды, к раствору добавляли 10 г порошка GL, ZnCl_2 использовался в качестве активатора для получения активированного угля с высокой удельной поверхностью. Смесь тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч, затем сушили в печи при 120°C в течение 12 ч. Пропитанный материал прокаливали при 700°C в течение 1 ч в трубчатой печи. После этого угольный порошок промывали раствором соляной кислоты с концентрацией 10 мас. % с использованием магнитной мешалки при температуре 60°C в течение 2 ч. Наконец, порошок промывали деионизированной водой до нейтрального pH, затем сушили в печи при температуре 120°C . Полученный углеродный порошок (обозначенный как GLC) хранили и использовали для последующего синтеза.

Смесь GLC и ацетилацетоната железа весом 1.00 г и 1.00 г, соответственно, добавляли в сосуд из диоксида циркония объемом 50 мл с сотней мелющих шаров из диоксида циркония диаметром 3 мм и десятью такими же мелющими шарами диаметром 5 мм, которые измельчали смесь в течение 10 ч с частотой вращения 400 об/мин. Затем размолотую смесь прокаливали при температуре 400°C в течение 2 ч в атмосфере N_2 . Таким образом, был получен катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$. Кроме того, для сравнения был приготовлен катализатор Fe_3O_4 с использованием аналогичной процедуры, но только с ацетилацетонатом железа. Весь процесс приготовления показан на рис. 1.

Эксперименты по каталитическому усовершенствованию качества нефти. Эксперименты по улучшению качества тяжелой нефти проводили следующим образом. Сначала в автоклав объемом 500 мл добавляли 90 г тяжелой нефти и порцию катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (0.05 мас. %). Автоклав продували N_2 и герметично закрывали. Затем смесь нагревали до 350°C в течение 30 мин. После завершения реакции автоклав охлаждали на воздухе примерно до 80°C . Наконец, выпускали газ из автоклава и получали улучшенную пробу тяжелой нефти, вязкость которой измеряли при 50°C с использованием вискозиметра с цифровым дисплеем NDJ-8SN. Степень снижения вязкости (VRR) тяжелой нефти рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{VRR} = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100,$$

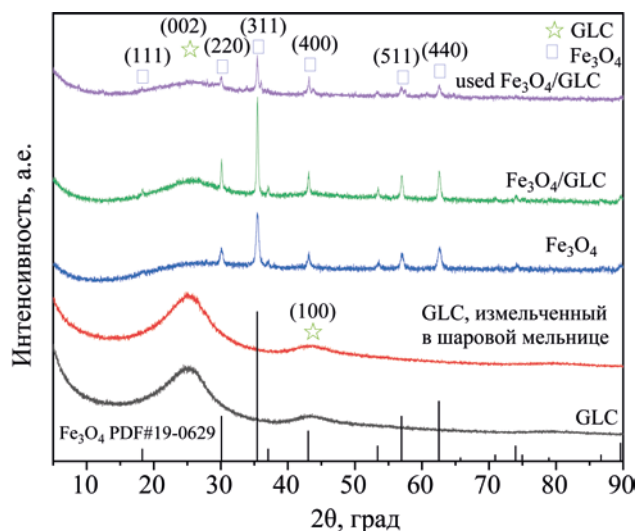


Рис. 2. Рентгенограммы проб $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ и GLC.

где μ_0 и μ – вязкость проб тяжелой нефти до и после реакции, соответственно.

Определение характеристик нефти. Рентгенограммы катализаторов были записаны на дифрактометре X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды), оборудованном излучением CuK_α с длиной волны 0.15406 нм, работающем при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Изображения результатов анализа катализатора методами SEM и TEM были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, ZEISS EVO MA15) и просвечивающего электронного микроскопа (TEM, Нидерланды), соответственно. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) был проведен с помощью спектроскопа EDS с пространственным разрешением, присоединенного к сканирующему электронному микроскопу (SEM). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) катализатора была проведена на приборе Thermo Fisher Scientific EGCALAB 250Xi с монохроматическим источником AlK_α .

Групповые составы, включающие насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA) в тяжелой нефти, были разделены с помощью хроматографической колонки с использованием активированного оксида алюминия. Пробы для проведения анализа методом FTIR (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье) были приготовлены с использованием

пиллет KBr, а полученные спектры были нормализованы с помощью программного обеспечения OPUS 6.5. Химический состав пробы нефти был измерен с помощью элементного анализатора (модель Vario EL-III, Elementar, Германия). Истинную температуру кипения (ТВР) при перегонке образцов нефти измеряли с помощью газового хроматографа (модель GC-9890B, Ren Hua, Китай), оборудованного высокотемпературной капиллярной колонкой CP-SimDist (Varian, США) в соответствии с ASTM D5307.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ характеристических спектров катализатора. Рентгенограмма синтезированного катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ представлена на рис. 2. Отмечается появление трех сильных дифракционных пиков при $2\theta = 30.10^\circ$, 35.42° и 62.51° , соответствующих решеткам (220), (311) и (440) нанесенных образцов Fe_3O_4 , что согласуется со стандартной картиной кубической фазы Fe_3O_4 (карта JCPDS PDF № 19-0629). Дифракционные пики на рентгенограмме GLC примерно при $2\theta 25.02^\circ$ и 43.20° могут соответствовать решеткам аморфного углерода (002) и (001). Характерные пики GLC после измельчения в шаровой мельнице были в основном такими же, как и до измельчения в ней, что указывает на то, что структура аморфного углерода не изменилась. Согласно формуле Шеррера размер наночастиц Fe_3O_4 составлял около 35 нм. Было высказано предположение, что композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ были успешно синтезированы простым методом измельчения в шаровой мельнице.

Спектры XPS катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ представлены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что на спектрах XPS присутствуют четыре элемента: C 1s, O 1s, N 1s и Fe 2p. Как показано на рис. 3б, в спектрах C 1s данного катализатора четыре пика при значениях энергии связи 284.8, 285.9, 286.9 и 289.0 эВ отнесены к пикам связей C–C, C–O, C–N и C=O, соответственно [17]. Кроме того, значения энергии связи с центром приблизительно в точках 710.6 и 711.7 эВ отнесены к окисленным частицам Fe^{2+} и Fe^{3+} , соответственно (рис. 3г). На рис. 3в появляются сигналы при значимой энергии связи 530.4 эВ, которые могут быть отнесены к связи Fe–O соответствующего оксида [18]. Содержание Fe в катализаторе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$, полученное в резуль-

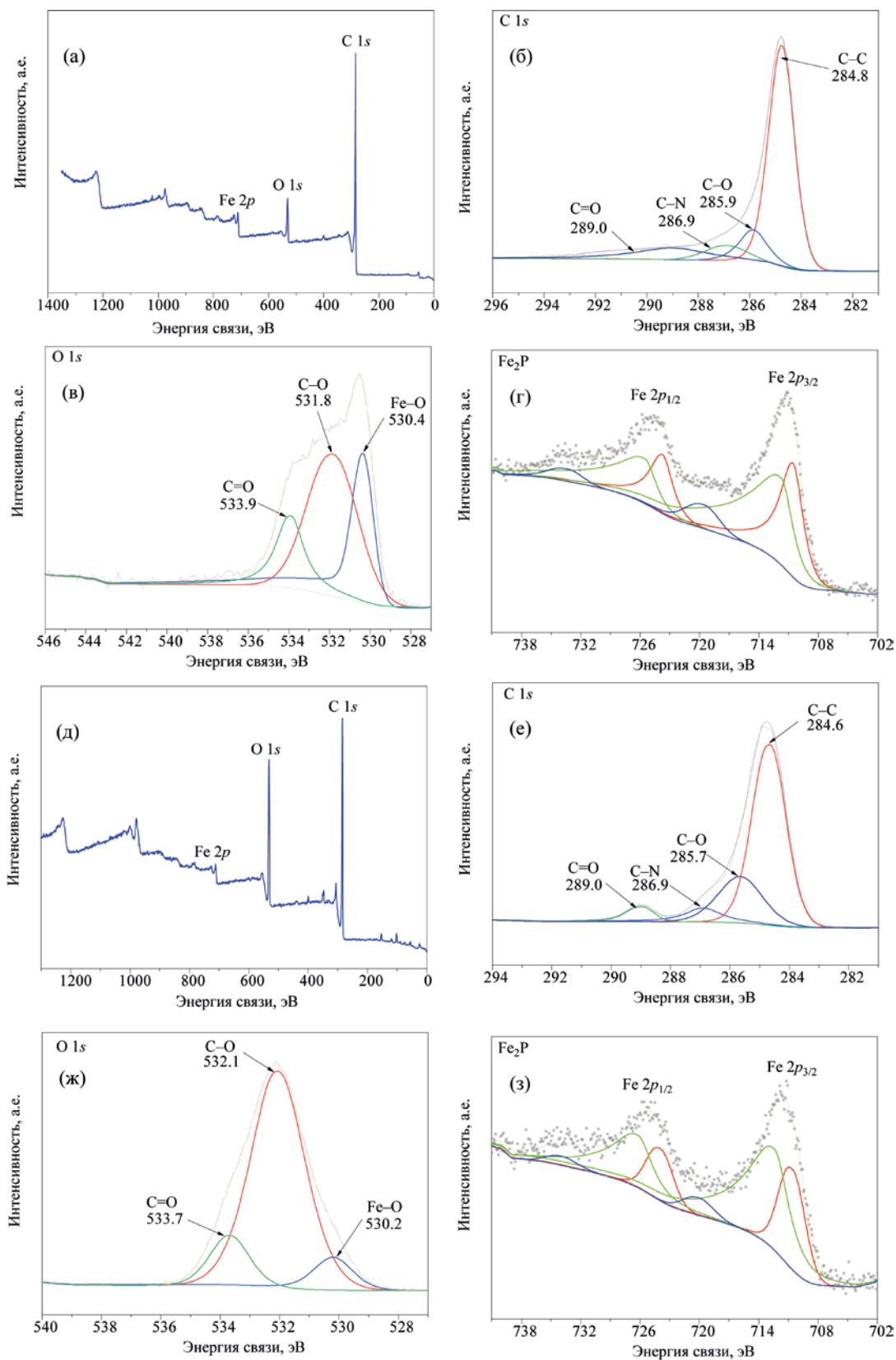


Рис. 3. Спектры XPS для свежего катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (а-г) и для использованного катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (д-з).

тате анализа XPS, составило 17.13 мас. % – ниже, чем рассчитанное значение 22.60 мас. %, что связано с тем, что метод XPS определяет состав поверхности. Следовательно, спектры XPS дополнительно подтвердили присутствие Fe_3O_4 на поверхности катализатора, что хорошо согласуется с результатами XRD.

Кроме того, было проведено исследование сканирующим электронным микроскопом (SEM) для наблюдения за морфологией катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$. Как показано на рис. 4а–е, катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ имеет аморфную морфологию. Частицы GLC становятся более мелкими и более однородными после измельчения в шаровой мельнице по сравнению с частицами GLC до измельчения. Для дальнейшего подтверждения уникальности катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ было использовано картирование EDS. Из рис. 4ж, з видно, что элементы С, N, O и Fe распределены равномерно, что указывает на то, что наночастицы Fe_3O_4 равномерно диспергированы на частицах GLC и в катализаторе достигнуто самолегирование азотом.

На рис. 4и, к показаны изображения катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$, полученные методом ТЕМ и методом ТЕМ с высоким разрешением (HR). Они показывают, что наночастицы Fe_3O_4 диаметром около 42 нм имеют объемную морфологию и равномерно диспергируются на аморфных частицах GLC . На рис. 4л приведено изображение катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$, полученное методом HRTEM (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения). Наблюдаемые на нем полосы решетки с межплоскостным расстоянием 0.4888 нм соответствуют плоскости решетки (111) кубического Fe_3O_4 , что согласуется с результатами, полученным методом XRD.

Анализ результатов эксперимента по каталитической модернизации. *Влияние типа катализатора.* Воздействие водорастворимого катализатора (хлорида железа (FeCl_3)), нефтерастворимого катализатора (нафтената железа (Fe-PAS)) и диспергированного катализатора ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$) на каталитический пиролиз тяжелой нефти сравнивали по результатам реакции при 350°C в течение 30 мин. Как показано на рис. 5, VRR (степень снижения вязкости) тяжелой нефти после реакции с катализаторами разного типа различается. Воздействие диспергированного катализатора

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ на улучшение качества и вязкость тяжелой нефти было почти таким же, как у нефтерастворимого катализатора Fe-PAS , но они были более эффективными, чем водорастворимый катализатор FeCl_3 . VRR тяжелой нефти составляла 64.19, 75.06 и 79.06 % при каталитической реакции с использованием трех катализаторов: FeCl_3 , Fe-PAS и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$, соответственно. Можно видеть, что три разных типа катализаторов, синтезированные с одним и тем же переходным металлом, по-разному влияют на снижение вязкости тяжелой нефти. В данной работе был исследован катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ в каталитическом пиролизе тяжелой нефти.

Влияние условий реакции. Влияние температуры реакции, времени реакции и содержания катализатора на каталитический пиролиз тяжелой нефти показано на рис. 6–8, соответственно. Как показано на рис. 6, по сравнению с пиролитической реакцией тяжелой нефти, степень снижения вязкости проб нефти после каталитического пиролиза с разной температурой реакции была значительной, наибольшая VRR наблюдалась при 350°C . Более того, как видно из рис. 7, с увеличением времени реакции вязкость проб нефти после реакции снижалась сначала быстро, а затем незначительно, при этом оптимальное время реакции для каталитической реакции тяжелой нефти составляло 30 мин. Наконец, влияние содержания катализатора на снижение вязкости тяжелой нефти после реакции показано на рис. 8, VRR тяжелой нефти сначала постепенно увеличивается, а затем немного снижается с увеличением содержания катализатора, при этом наиболее значительный эффект был получен с содержанием катализатора 0.05 мас. %. Таким образом, в оптимальных условиях с температурой реакции 350°C , временем реакции 30 мин и содержанием катализатора 0.05 мас. % степень снижения вязкости тяжелой нефти составляла до 79.06%. Как видно из табл. 2, VRR тяжелой нефти значительно улучшилась после пиролитической реакции с катализатором $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ по сравнению с GLC и Fe_3O_4 , соответственно. В заключение следует отметить, что катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ оказался эффективным средством для улучшения качества и снижения вязкости тяжелой нефти.

Анализ SARA. Анализ SARA тяжелой нефти до и после реакции показан на рис. 9. После пиролиза

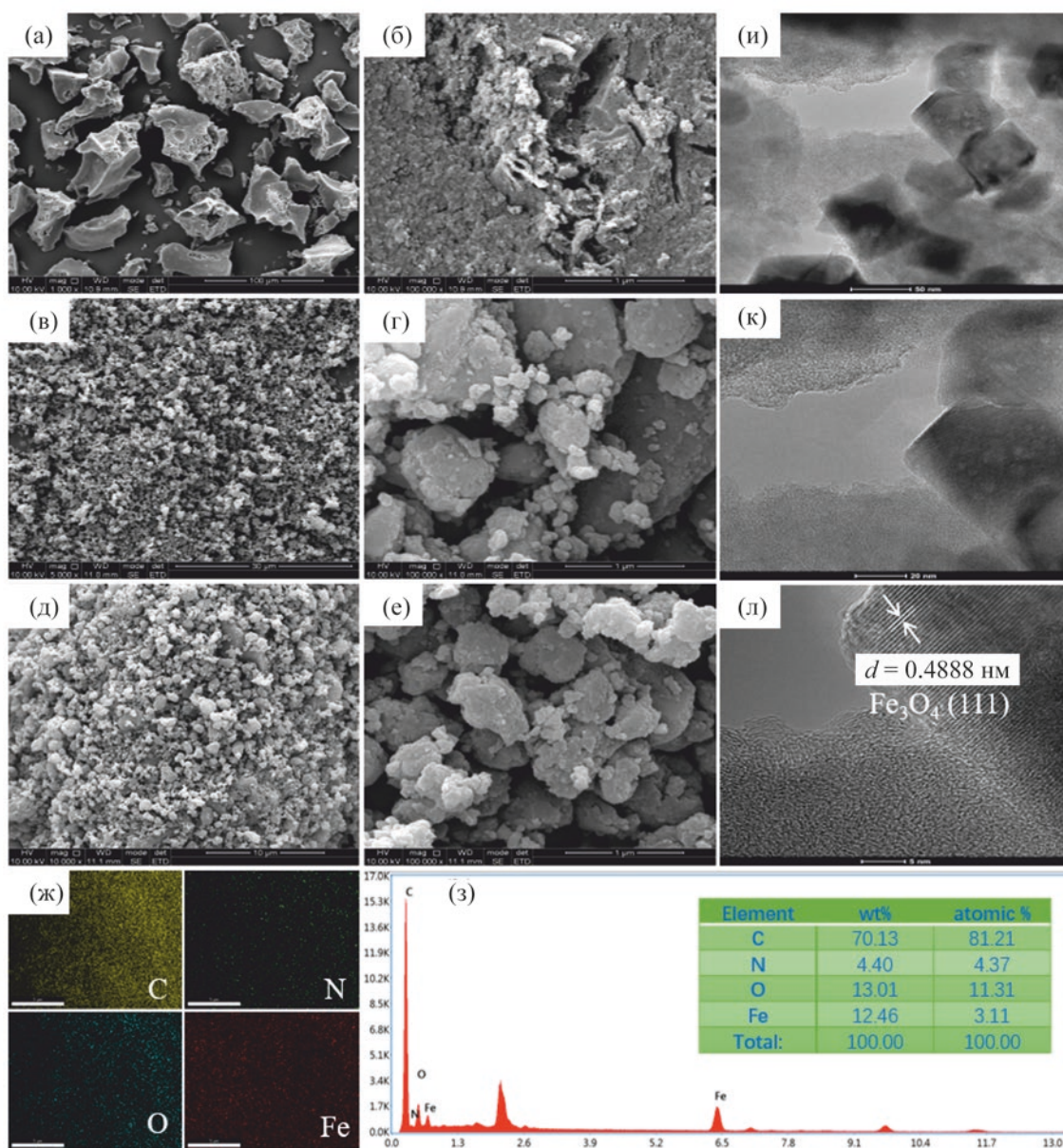


Рис. 4. Морфологические изображения катализатора: SEM-изображения GLC (а, б), GLC только после шарового измельчения (в, г), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (д, е); EDS-изображение $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (ж) в области, показанной в (з); изображения TEM (и, к) и HRTEM $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ (л).

тяжелой нефти без катализатора и с катализатором $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ массовая доля легких компонентов (насыщенных и ароматических углеводородов) увеличилась, а тяжелого компонента (смола) снизилась на 6.83 и 10.20%, соответственно. Массовая доля тяжелого компонента (асфальтена) несколько увеличилась из-за реакции конденсации, происходящей при пиролизе тяжелой нефти [9]. Предпо-

жительно, часть макромолекулярной смолы была преобразована в низкомолекулярные соединения в ходе пиролитической реакции, что привело к улучшению качества и снижению вязкости тяжелой нефти.

FTIR-анализ. Спектры FTIR проб нефти до и после реакции показаны на рис. 10. Характерные

Таблица 2. VRR после реакции при температуре 350°C в течение 30 мин

Проба нефти	Вязкость, мПа·с	VRR, %	Приращение VRR, %
Только пиролиз	6380	60.13	–
Пиролиз с GLC (0.035 г)	5890	63.19	3.06
Пиролиз с GLC (0.035 г)	4720	70.50	10.37
Пиролиз с Fe ₃ O ₄ /GLC (0.045 г)	3350	79.06	18.93

пики поглощения 2930, 2853 и 1460 см⁻¹ приходятся на метильную (–CH₃) и метиленовую (–CH₂) группы. Слабый пик при 1680 см⁻¹ был пиком поглощения карбоксильной группы (C=O). Пики поглощения при 570–705 см⁻¹ относятся к связи C–S [19]. На рис. 10 видно, что интенсивность пика метильной и метиленовой групп после реакции с оптимальными условиями увеличивалась, указывая на то, что во время реакции боковые алкильные цепи расщеплялись на небольшие алканы. Интенсивность пика карбоксильной группы после реакции значительно ослабла, что может быть связано с декарбоксилированием. Кроме того, из-за разрыва

связей C–S с низкой энергией интенсивность пика связи C–S также явно ослабляется. Таким образом, разрыв длинных боковых алкильных цепей и гетероатомных связей (O, S) привел к увеличению содержания легких соединений и снижению содержания тяжелых, что способствовало улучшению качества и снижению вязкости тяжелой нефти.

Элементный анализ. Результаты элементного анализа проб нефти приведены в табл. 3. Видно, что содержание гетероатомов N и S после пиролизической реакции снижается, это указывает на то, что во время пиролиза происходят денитри-

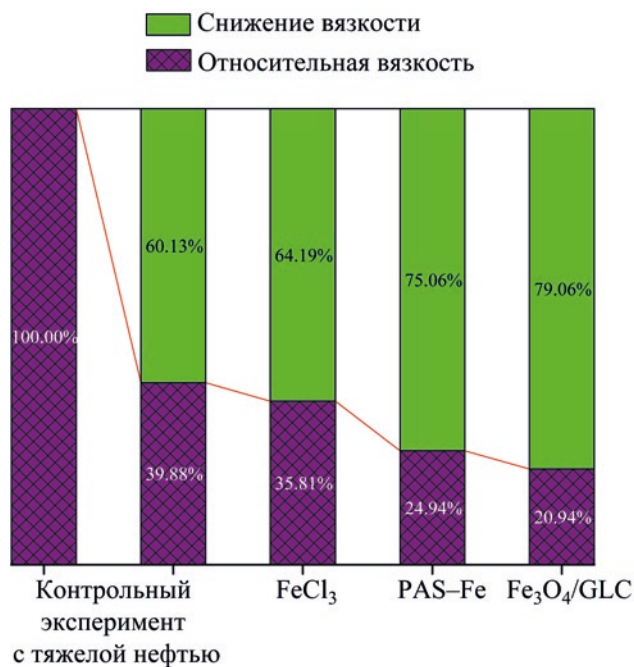


Рис. 5. Воздействие различных типов катализаторов одних и тех же экспериментальных условиях (350°C, 30 мин, 0.05 мас. % катализатора).

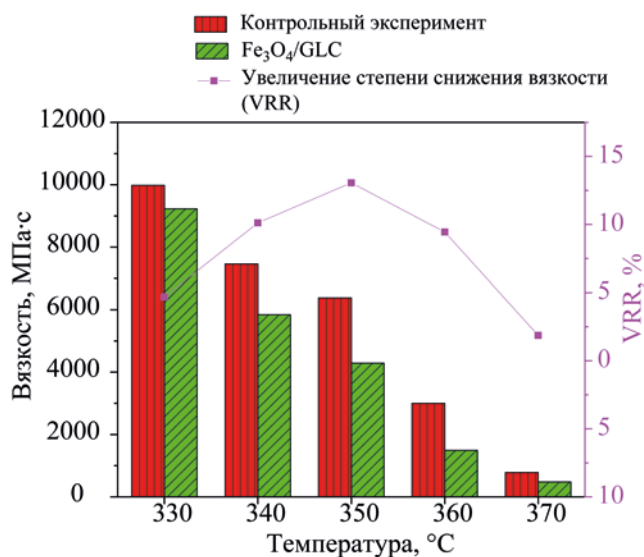


Рис. 6. Зависимость вязкости нефти от температуры реакции (330–370°C). Время реакции 30 мин, 0.1 мас. % катализатора.

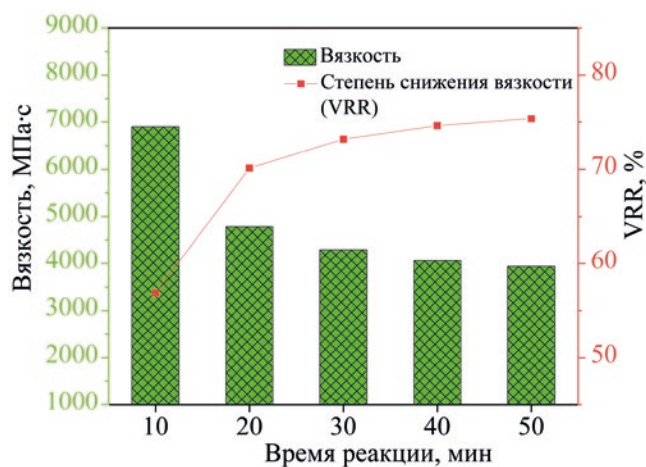


Рис. 7. Зависимость вязкости нефти от времени реакции (10–50 мин). Температура 350°C, 0.1 мас. % катализатора.

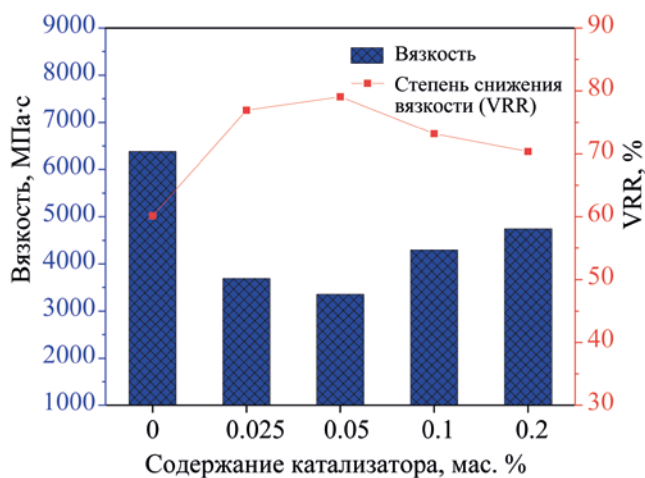


Рис. 8. Зависимость вязкости нефти от количества катализатора (0–0.2 мас. %). Температура 350°C, время реакции 30 мин.

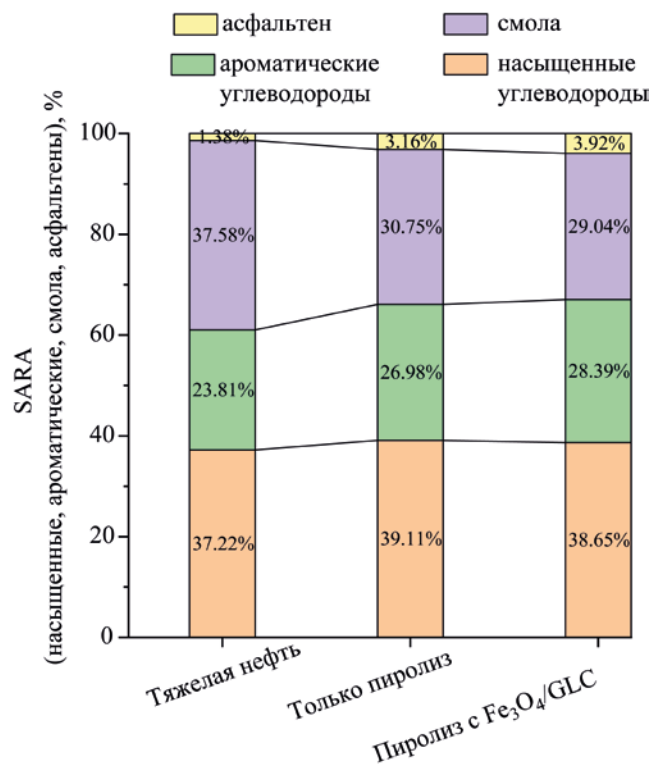


Рис. 9. Содержание SARA в пробах нефти до и после реакции.

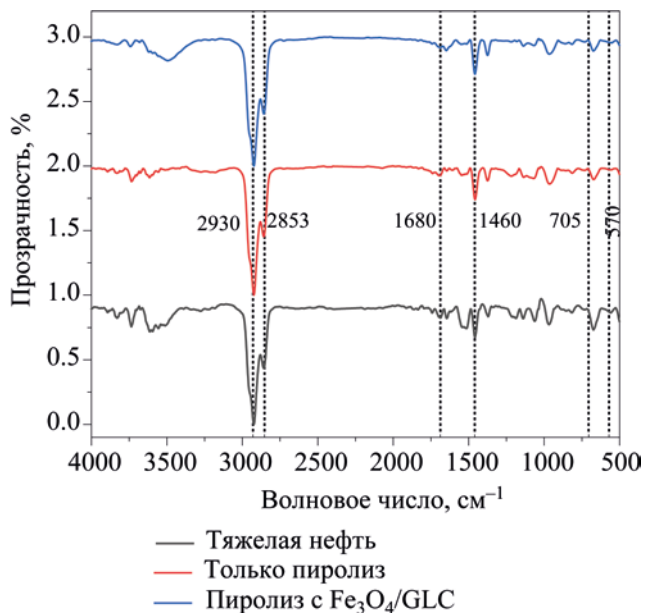


Рис. 10. FTIR-спектры проб нефти до и после реакции.

фикация и десульфуризация. По сравнению с пиролизом без катализатора, элементное содержание гетероатомов N и S после реакции снижалось еще больше, и это означало, что катализатор Fe₃O₄/GLC может способствовать разрыву связей C–N, C–O и

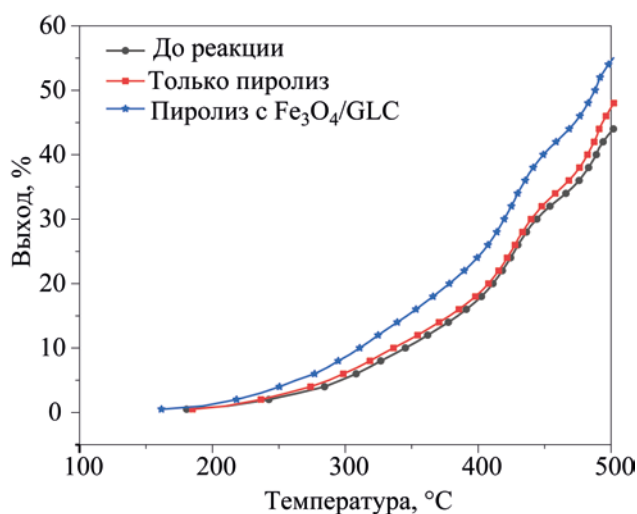
т. д. Более того, отношение атомов H/C может использоваться для характеристики тяжелой нефти. Так, после каталитической реакции атомное отношение H/C увеличилось с 1.48 до 1.70, что означает увеличение содержания алифатических структур

Таблица 3. Химический состав тяжелой нефти до и после реакции пиролиза

Пробы	Химический состав, %					Атомное отношение Н/С
	С	Н	О	N	S	
Тяжелая нефть до реакции	84.60	10.45	4.08	0.61	0.26	1.48
Тяжелая нефть без катализатора	84.03	11.39	3.79	0.58	0.21	1.63
Тяжелая нефть с Fe ₃ O ₄ /GLC	83.75	11.86	3.72	0.49	0.18	1.70

и уменьшение содержания циклических структур в тяжелой нефти. По-видимому, пиролизическая реакция сопровождается реакцией разрыва алкильных цепей и реакцией раскрытия цикла [20]. Одним словом, катализатор Fe₃O₄/GLC может быть эффективным средством улучшения качества тяжелой нефти.

Анализ истинных температур кипения (ТВР). Изменение диапазона кипения тяжелой нефти до и после пиролизической реакции при температуре 350°C в течение 30 мин с содержанием катализатора 0.05 мас. % было охарактеризовано при помощи построения кривых истинных температур кипения (рис. 11). Фракция тяжелой нефти с температурой кипения ниже 500°C после каталитического пиролиза увеличилась с 43.56 до 54.52%. Использование катализатора Fe₃O₄/GLC повышает выход этой фракции при 500°C с 47.30 до 54.52% с общим КПД 7.22% по сравнению с пиролизом без катализатора.

**Рис. 11.** Кривые распределения диапазонов кипения тяжелой нефти до и после пиролиза.

Кроме того, доля тяжелой нефти с температурой кипения ниже 200°C лишь немного изменилась, тогда как доля с интервалом температур кипения 200–480°C повысилась, это позволяет предположить, что процесс каталитического пиролиза тяжелой нефти представляет собой умеренный термический крекинг.

Анализ использованного катализатора. Из представленных выше рентгенограмм XRD (рис. 2) и спектров XPS (рис. 3) видно, что положения дифракционных пиков свежего и использованного катализатора Fe₃O₄/GLC идентичны, а интенсивность пика последнего ослабла и аналогична интенсивности для Fe₃O₄. Это указывает на то, что химическая структура нанесенных наночастиц Fe₃O после реакции не изменилась, а их физические свойства изменились. Спектры XPS иллюстрируют, что содержание кислорода после реакции увеличилось. Это связано с тем, что углеродный материал GLC адсорбировал небольшие количества компонента с кислородными функциональными группами, содержащегося в тяжелой нефти. Однако спектры Fe 2p катализатора Fe₃O₄/GLC до и после реакции были примерно одинаковыми. В целом активный компонент Fe₃O₄ в катализаторе был очень стабильным.

Согласно анализу вышеприведенных экспериментальных результатов, катализатор Fe₃O₄/GLC может эффективно влиять на разрыв некоторых длинных алкановых цепей, алкильных боковых цепей и мостиковых связей гетероатомов (O, N, S и т. д.) в тяжелой нефти при каталитическом пиролизе. Известно, что активные компоненты наночастиц переходных металлов играют ключевую роль в каталитических реакциях [21]. Многие исследования показали, что в большинстве органических реакций большое количество активных центров

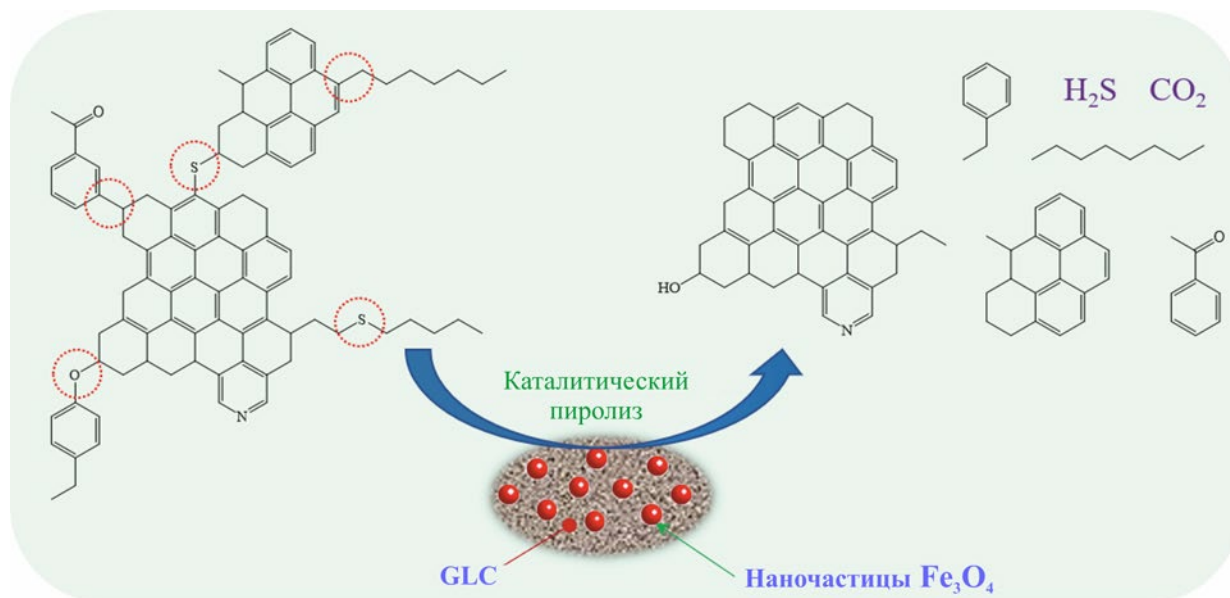


Рис. 12. Схематичное изображение процесса каталитического пиролиза.

на поверхности наночастиц Fe_3O_4 может заметно снизить энергию активации реакции. Именно это и приводит к разрыву некоторых связей C–C, C–S, C–N и C–O при каталитического пиролиза тяжелой нефти [22]. Разрыв даже небольшого количества мостиковых связей в макромолекулах заметно улучшает характеристики тяжелой нефти. Одним словом, катализатор может эффективно способствовать разрыву определенных химических связей, которые превращают некоторые тяжелые соединения в легкие, что приводит к повышению качества и снижению вязкости тяжелой нефти после каталитического пиролиза. Возможный процесс каталитического улучшения качества тяжелой нефти схематично изображен на рис. 12.

Таким образом, катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ был успешно приготовлен из ацетилацетоната железа и биоуглерода из листьев гинкго с помощью простого метода измельчения в шаровой мельнице и использован для изучения влияния на каталитический пиролиз тяжелой нефти. После пиролиза в оптимальных условиях (температура 350°C , время реакции 30 мин, 0.05 мас. % катализатора) вязкость тяжелой нефти снижалась с 16000 до 3350 мПа·с. При этом степень снижения вязкости (VRR) составила 79.06%, что на 18.93% больше по сравнению с пиролизом

без катализатора. Более того, во время каталитического пиролиза тяжелой нефти часть смолы и асфальтенов разлагались на легкие компоненты. Синтезированный катализатор $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GLC}$ оказался экологически чистым, недорогим, легкодоступным и высокоэффективным при его использовании для улучшения качества и снижения вязкости тяжелой нефти.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yitang Zhong, Ph.D student, research area: catalytic upgrading and viscosity reduction of heavy oil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4438-2648>

Xiaodong Tang, Professor, research area: Oil and gas processing and upgrading of heavy oil, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5770-5616>

Jingjing Li, Associate Professor, research area: development of biomass chemicals and separation and refining of petroleum products, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2468-3574>

Ting Zhang, Postgraduate student, research area:

utilization of oil aromatics, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0244-3353>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *Li P., Zhang F., Zhu T., Zhang C., Liu G., Li X.* Synthesis and properties of the active polymer for enhanced heavy oil recovery // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 626. P. 127036. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127036>
3. *Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Mendoza-Martínez A.M., Mendoza-Cruz R., Velázquez-Salazar J.J., José-Yacamán M.* NiFe₂O₄ nanocatalyst for heavy crude oil upgrading in low hydrogen/feedstock ratio // *Catal. Today*. 2021. V. 360. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.012>
4. *Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A.* Composition and properties of heavy oil resins // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 637–647. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>
5. *Yaghi B.M., Al-Bemani A.* Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation // *Energy Sources*. 2002. V. 24. P. 93–102. <https://doi.org/10.1080/00908310252774417>
6. *Homayuni F., Hamidi A.A., Vatani A.* An experimental investigation of viscosity reduction for pipeline transportation of heavy and extra-heavy crude oils // *Pet. Sci. Technol.* 2012. V. 30. P. 1946–1952. <https://doi.org/10.1080/10916461003681646>
7. *Faris H.A., Sami N.A., Abdulrazak A.A., Sangwai J.S.* The Performance of toluene and naphtha as viscosity and drag reducing solvents for the pipeline transportation of heavy crude oil // *Pet. Sci. Technol.* 2015. V. 33. P. 952–960. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1030079>
8. *Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C.* Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺ // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>
9. *Tang X.-D., Zhou T.-D., Li J.-J., Deng C.-L., Qin G.-F.* Experimental study on a biomass-based catalyst for catalytic upgrading and viscosity reduction of heavy oil // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. V. 143. P. 104684. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104684>
10. *Guo K., Zhang Y., Shi Q., Yu Z.* The effect of carbon-supported nickel nanoparticles in the reduction of carboxylic acids for in situ upgrading of heavy crude oil // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 6045–6055. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00809>
11. *Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L.* Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review // *Energy*. 2019. V. 171. P. 581–598. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>
12. *Salema A.A., Ting R.M.W., Shang Y.K.* Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG–MS // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 274. P. 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.014>
13. *Lunguleasa A., Ayrilmis N., Spirchez C., Croitoru C.* Increasing the calorific properties of sawdust waste from pellets by torrefaction // *BioResources*. 2019. V. 14. P. 7821–7839. <https://doi.org/10.15376/biores.14.4.7821-7839>
14. *Sherwood J.* The significance of biomass in a circular economy // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 300. P. 122755. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122755>
15. *Mishra R.K., Mohanty K.* Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 251. P. 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
16. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
17. *Viltres H., Odio O.F., Lartundo-Rojas L., Reguera E.* Degradation study of arsenic oxides under XPS measurements // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 511. P. 145606. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145606>
18. *Halim F.S.A., Chandren S., Nur H.* Carbon-containing-titania coated stainless steel prepared by high voltage powder spray coating and its adhesion phenomena // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 147. P. 105782. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105782>
19. *Li J., Wang X., Tang X., Zhang M., Zheng X., Wang C., Tang Z.* Upgrading of heavy oil by thermal treatment in the presence of alkali-treated Fe/ZSM-5, glycerol, and biomass // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 188. P. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.010>
20. *Fan H.-F., Liu Y.-J., Zhong L.-G.* Studies on the synergistic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. P. 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>
21. *Foss L., Petrukhina N., Kayukova G., Amerkhanov M., Romanov G., Ganeeva Y.* Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 169. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.061>
22. *Brown A.R., Hart A., Coker V.S., Lloyd J.R., Wood J.* Upgrading of heavy oil by dispersed biogenic magnetite catalysts // *Fuel*. 2016. V. 185. P. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.015>