

ПРЕВРАЩЕНИЕ МАЗУТА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

© 2022 г. М. В. Цодиков^{1,*}, Г. И. Константинов¹, А. В. Чистяков¹,
Р. С. Борисов¹, А. Е. Гехман¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30 марта 2022 г.

После доработки 27 апреля 2022 г.

Принята к публикации 7 июня 2022 г.

Приведены результаты по превращению смесей мазута с железосодержащими субстратами (углеродный адсорбент и лигнин, модифицированные 0.5 мас. % Fe) в углеводородные продукты и водород. Установлено, что применение микроволнового излучения в присутствии вышеприведенных железосодержащих субстратов, обладающих способностью к его поглощению с генерированием пробойных явлений и плазмы, является перспективным подходом к скоростной переработке устойчивых органических соединений нефтяного и природного происхождения в углеводородные продукты, используемые в органическом синтезе и для получения компонентов топлив.

Ключевые слова: микроволновое излучение, мазут, лигнин древесного происхождения, углеводородные продукты, фракционный состав, водород

DOI: 10.31857/S0028242122050069, **EDN:** JDRQHG

Доминирующая часть нефтяных евро-азиатских месторождений характеризуются повышенным содержанием высококипящих фракций, таких как мазут и гудрон, содержание которых порой достигает 40% [1, 2]. Эти фракции обогащены практически не перерабатываемыми асфальтенами и содержат повышенную концентрацию серо- и азотсодержащих гетероатомных соединений. Высокая химическая устойчивость высокомолекулярных соединений и повышенное содержание гетероатомных соединений, часто являющихся каталитическими ядами, практически не позволяют использовать их в качестве сырья для получения топливных компонентов. Выделение больших количеств токсичных соединений также является существенным осложнением в выработке подходов для их переработки. В то же время столь высокое содержание практически не перерабатываемого сырья осложняет разра-

ботку эффективных методов получения основных энергоносителей, являющимися компонентами топлив.

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке процессов переработки ряда устойчивых органических субстратов при микроволновом облучении [3–6]. В [6, 7] представлены результаты работ, в которых воздействие микроволнового излучения (МВИ) на сланцевую нефть в присутствии частиц оксида железа приводило к повышению выхода легких углеводородов. В [8, 9] разработаны способы скоростной деградации аналогов загрязнителей и токсичных соединений, предварительно адсорбированных на пористый углеродный носитель, обладающий высокой способностью к поглощению микроволнового излучения. В развитии этого метода в работах [10–14]

были представлены результаты по поиску оптимальных условий, при которых реализуется скоростное превращение высокоустойчивых субстратов нефтяного и растительного происхождения, таких как метан, гудрон и лигнин древесного происхождения, в синтез-газ, водород и жидкие углеводородные продукты. Основным условием этих работ являлась разработка каталитических систем, обладающих высокой способностью к поглощению МВИ. Уровень поглощения МВИ характеризуется величиной тангенса угла диэлектрических потерь [15]. При высоком значении этого параметра облучение приводит к возникновению локальных электрических пробойных эффектов (ПЭ), так называемых «горячих точек» и генерированию плазмы. В [16] было также показано, что конфигурация пор и концентрация железосодержащих каталитических компонентов также влияют на характер поглощения. В этой работе было найдено, что в макропорах, содержащих наноразмерные частицы оксида железа, происходит существенно более быстрое возникновение пробойных эффектов и генерирование плазмы. В процессе превращения лигнина древесного происхождения, не обладающего высокой способностью к поглощению МВИ, формирование на поверхности до 0.5 мас. % оксида железа приводит к существенному возрастанию динамики нагрева, образованию ПЭ и генерированию плазмы. Железосодержащий лигнин легко подвергается превращению в процессе углекислотного риформинга в синтез-газ, с конверсией органической массы до 65% [16]. Железосодержащий углеродный остаток после превращения лигнина также обладает высокой способностью к поглощению МВИ. Железосодержащие системы на основе углеродного носителя и остаток переработки лигнина были использованы для превращения гудрона в широкую фракцию углеводородов [13]

В настоящей работе приведены результаты по превращению мазута в присутствии углеродного адсорбента, модифицированного ацетилацетонатом железа (~0.5 мас. % по Fe), и смеси мазута с модифицированным ~0.5 мас. % Fe лигнином, в углеводородные продукты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В работе использовали мазут, предоставленный АО «Газпромнефть – Московский НПЗ». Начало

кипения мазута 460°C, элементный состав, мас. %: С – 85.5; Н – 12.7%, сера менее 1%. Лигнин древесного происхождения был предоставлен ООО «Кировский биохимический завод»; его, состав и физико-химические характеристики представлены в [10, 11].

Железосодержащие компоненты наносили на поверхность углеродного адсорбента и лигнина методом пропитки по влагоемкости из бензольного раствора ацетилацетоната железа $Fe(acac)_3$. Перед пропиткой углеродный адсорбент и лигнин выдерживали в вакуумном шкафу 5 ч при температуре 60°C с целью удаления влаги. На поверхность субстратов при перемешивании добавляли по каплям рассчитанное количество раствора ацетилацетоната железа в бензоле. Влагоемкость лигнина и углеродного адсорбента составляла 4 и 5 см³/г, соответственно. После адсорбции ацетилацетонатного комплекса железа субстраты высушивали при комнатной температуре в течении 24 ч, а затем прогревали в токе аргона при температурах 50, 100 или 150°C по 2 ч при каждой температуре. Содержание железа, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, на углеродном адсорбенте составили 0.45 мас. %, на лигнине – 0.48 мас. %.

Эксперименты по превращению мазута в смеси с железосодержащими субстратами (лигнин или углеродный адсорбент), содержащих 0.5 мас. % железа, проводили на оригинальной лабораторной микроволновой установке, описанной в [10–13], путем пропускания через кварцевый реактор ($V = 50 \text{ см}^3$) аргона со скоростью 60 см³/мин и воздействия бегущей волной МВИ (частота 2.45 ГГц).

В типовом эксперименте в реактор загружали мазут, смешанный с железосодержащим субстратом в массовом соотношении субстрат/мазут, равным 1/8 или 1/4. Температуру в реакционном объеме измеряли термопарой, помещенной в изолированный термоустойчивый кожух с отверстием на уровне конца термопары.

При включении магнетрона бегущая волна МВИ в реакторе взаимодействует с загруженной системой, обладающей способностью к поглощению излучения, наблюдается быстрый рост температуры, возникновение пробойных эффектов и генерирование плазмы. Температура регулируется силой тока, питающего магнетрон.

Стабильность температурного режима в процессе переработки обеспечивается силой тока, питающего магнетрон, и образованием высокой концентрации паров продуктов расщепления мазута и смеси мазута с лигнином. Эксперименты проводили при индуцированной облучением температуре в пределах 450–500°C. Пары образующихся продуктов разложения сырьевой смеси попадали в дефлегматор и холодильник; в последнем жидкая часть отделялась от газообразной. Газообразные продукты поступали в газометр и на хроматографический анализ. Окончание эксперимента характеризуется прекращением выделения паров продуктов и быстрым повышением температуры в реакционной зоне.

Выделенную жидкую часть после опыта подвергали разгонке на фракции: н.к.–220°C; 220–350°C и остаток, выкипающий при температуре выше 350°C.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). Анализ газообразных углеводородов проводили с использованием насадочной колонки длиной 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α -Al₂O₃ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный, элюент – He (Марка «6.0», ООО «Баллонгаз»). Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО «НПФ «Мета-Хром») и детектора по теплопроводности; элюент – аргон (ВЧ 4.8, ООО «Баллонгаз»).

Конверсию сырьевой смеси оценивали по потере массы при удовлетворительном схождении с массой отобранных продуктов (расхождение ~10%):

$$X = \frac{(M_{з.с.} - M_{ост.})}{M_{з.с.}} \times 100 \sim \frac{M_{пр.}}{M_{з.с.}} \times 100,$$

где X – конверсия сырьевой смеси (%), $M_{з.с.}$ – масса загруженного сырья (г), $M_{ост.}$ – масса твердого остатка в реакторе после эксперимента (г), $M_{пр.}$ – масса продуктов.

Анализ отобранных в ходе проведения превращения жидких фракций, полученных из мазута и лигнина, проводили с помощью двумерного газо-

вого хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и двухстадийным криомодулятором, времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus® BT 4D. Последовательно соединенные колонки [колонка 1 – фаза Rxi-5Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); колонка 2 – фаза Rxi-17Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм)] обеспечивают одновременное разделение основных классов органических соединений за счет сочетания полярной и неполярных хроматографических фаз.

Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1:500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи – начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, далее выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно; время модуляции на модуляторе – 6 с.

Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C, диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения CromTOF (Leco).

Состав высококипящего остатка разгонки жидкого продукта, выкипающего при температуре $\geq 350^\circ\text{C}$, оценивали методом ЯМР. Спектры на ядрах ¹H (ПМР) регистрировали с использованием спектрометра Bruker AVANCE III HD (400 МГц), образец растворяли в дейтерохлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железосодержащий катализатор на углеродном носителе обладает аномально высоким тангенсом угла диэлектрических потерь (~12.7), и, соответственно, характеризуется чрезвычайно высокой способностью к поглощению МВИ [17]. На рис. 1 (кривые 1, 2) приведена динамика нагрева исследуемых железосодержащих систем при воздействии МВИ. Как видно из рис. 1, лигнин древесного происхождения не обладает достаточной способностью к поглощению МВИ. В тоже время после

нанесения на его поверхность ~0.5 мас. % железосодержащего активного компонента также, как и в присутствии железосодержащего катализатора на основе углеродного носителя, при воздействии МВИ обеспечивается быстрый нагрев, возникновение пробойных эффектов (ПЭ) и генерирование плазмы.

При облучении мазута, содержащего железосодержащую каталитическую систему, а также мазута, смешанного с лигнином, содержащим ~0.5% железоуглеродного компонента, наблюдается резкий подъем температуры и интенсивное превращение органической массы сырья с образованием газообразных и жидких продуктов. Время полной переработки мазута составляет 20 мин при совместном превращении с Fe_xO_y/C (рис. 1, кривая 4) и 35 мин при добавлении модифицированного железосодержащим компонентом лигнина (рис. 1, кривая 5).

Постоянная температура реакционной зоны, изменяющаяся в пределах 450–500°C в процессе переработки обеспечивается силой тока, питающего магнетрон, и образованием высокой концентрацией паров продуктов расщепления мазута и смеси мазута с лигнином.

После окончания переработки смеси мазута и лигнина температура резко повышается и соответствует динамике нагрева системы, представленной на рис. 1.

В табл. 1 представлен баланс продуктов превращения, из которого следует, что разложение мазута протекает с преимущественным образованием жидких продуктов.

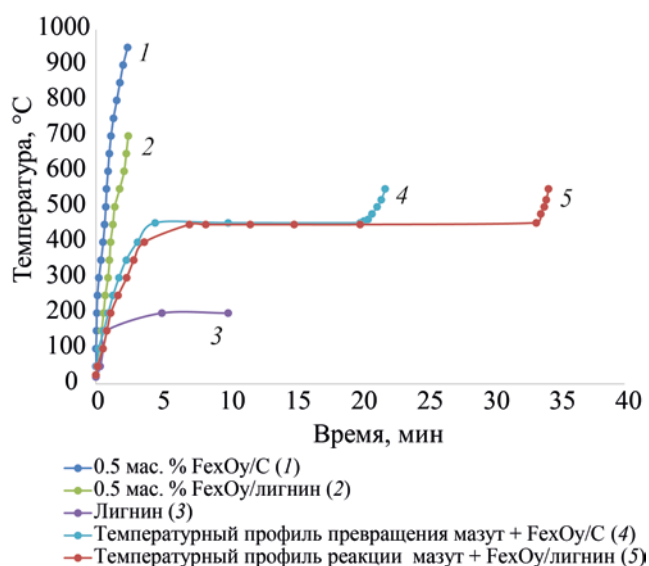


Рис. 1. Температурные профили (динамика нагрева) реакционной зоны: 1 – Fe_xO_y/C , содержащий ~0.5 мас. % оксида железа; 2 – лигнин, содержащий ~0.5 мас. % железосодержащего компонента; 3 – исходный лигнин; 4 – превращение смеси мазута с Fe/C ; 5 – смесь мазута с лигнином, содержащим ~0.5 мас. % железосодержащего компонента.

Конверсия мазута в присутствии железоуглеродного катализатора достигает 93% за 25 мин облучения. При переработке смеси мазута и железосодержащего лигнина конверсия сырьевой смеси составляет 76.8%. Фракционный состав продуктов, полученных при переработке смеси мазута и лигнина, показывает, что на первой стадии переработки в большем количестве образуется фракция, выкипающая при температуре выше 350°C.

Таблица 1. Фракционный состав превращения мазута в условиях микроволнового воздействия

Фракционный состав	Мазут + Fe_xO_y/C	Мазута + Fe_xO_y /лигнина	Остаток, выкипающий при $T_{кип} \geq 350^\circ C^*$
Газообразные, мас. %	14.4	13.4	0.7
Жидкие продукты, мас. %:	78.9	63.4	52.3
н.к.–220°C	28.2	9.9	17.6
220–350°C	29.3	11.2	18.2
Остаток, $T_{кип} \geq 350^\circ C$	21.5	42.3	16.4
Твердый остаток, мас. %	6.7	23.2	47
Конверсия сырья, мас. %	93.3	76.8	53

* – Остаток выкипающий при $T_{кип} \geq 350^\circ C$ превращали в присутствии углеродного адсорбента, содержащего 0.5 мас.% Fe/C .

Таблица 2. Состав газообразных продуктов превращения мазута в условиях микроволнового воздействия

Компоненты, об. %	Мазут + Fe _x O _y /C	Мазут+ Fe _x O _y /лигнина
C ₁	25.3	27.3
C ₂	8.4	5.5
C ₂ ⁼	20.3	6.7
C ₃	3.2	2.0
C ₃ ⁼	6.8	3.2
C ₄	2.1	1.4
C ₄ ⁼	3.5	2.0
C ₅	1.9	1.0
H ₂	23.5	36.2
CO	1.7	8.1
CO ₂	3.2	6.5
Не идентифицированные	4.5	5.3

В табл. 2 представлен состав образующихся газообразных продуктов.

Важной особенностью протекания процесса превращения в инертной атмосфере при МВИ высокостабильных органических субстратов является образование ненасыщенных газообразных углеводородов C₂ и C₃ и достаточно высокая концентрация в газе водорода.

Спектр ПМР, зарегистрированный для высококипящей фракции ($T_{\text{кип}} \geq 350^\circ\text{C}$), полученной при переработке смеси лигнина и мазута, содержит сигналы, соответствующие протонам ароматических систем (7–8 м.д.), бензильным протонам алифатических заместителей ароматических соединений (2–3 м.д.) и протонам алифатических соединений или заместителей (0.7–2 м.д.). Также наблюдается малоинтенсивный сигнал около 5.7 м.д., который может свидетельствовать о наличии заместителей с кратными связями. Сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных (до 1 м.д.) и метиленовых групп (1–2 м.д.) указывает на достаточно большое число относительно короткоцепочечных и/или сильно разветвленных фрагментов молекул. Сопоставление спектров ПМР продуктов переработки мазута с лигнином и аналогичной фракции, выделенной из продуктов переработки мазута в присутствии Fe/C системы, указывает на их практически полную идентичность.

Как было показано ранее, в процессе облучения соединений, обладающих высокой способностью к поглощению МВИ, происходит интенсификация

пробойных эффектов поверхности с последующим генерированием плазмы [9]. Можно предположить, что в условиях пробоя и плазмы высокоустойчивая связь С–Н подвергается сильной поляризации и последующему разрыву. Так, в [12] было показано, что при облучении метана в присутствии каталитической системы, обладающей высокой способностью к поглощению МВИ, метан подвергается прямому разложению на водород и углерод.

В табл. 3 приведен групповой состав жидких продуктов, рассчитанный по данным двумерной газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). Полученные результаты показывают, что в процессе превращения мазута образуется широкий ряд углеводородов. В наибольшем количестве образуются алкановые, олефиновые и ароматические углеводороды и относительно небольшая концентрация кислородсодержащих циклических углеводородов. Важно также отметить, что при переработке смеси мазута и лигнина образуются в заметном количестве декалин и диеновые углеводороды.

Лигнин, содержащий 0.5 мас. % наноразмерных кластеров оксида железа, как было отмечено в [11], наделен двумя функциями – функцией поглощения МВИ с генерированием пробойных эффектов и плазмы, а также одновременно является сырьевым углеродсодержащим источником. Как видно из рис. 1, нанесение ~0.5 мас. % Fe приводит к неаддитивному возрастанию способности железосодержащего лигнина к поглощению микровол-

Таблица 3. Групповой состав продуктов превращения мазута и смеси мазута с лигнином, %-ные доли в суммарном ионном токе

Классы соединений	Исходное сырье		
	мазут + Fe _x O _y /C	мазут + Fe _x O _y /лигнин	фракция ≥350°C + Fe _x O _y /C
Алканы	37.2	33.5	36.7
Алкены	21.6	13.7	18.9
Декалины, диены	1.4	13.7	8.6
Алкилзамещенные бензолы	10.3	14.1	12.8
Алкилзамещенные нафталины	7.6	9.2	4.5
Тетралин + инданы	7.7	8.3	8.9
Индены	3.1	1.8	1.1
Бифенилы	1.5	0.3	1.3
Флюорены	0.9	0.3	0.6
Полиароматические соединения	4.2	0.7	1.5
Фенолы	–	0.4	–
Бензодиолы	0.5	1.4	0.4
Бензофураны	0.6	–	–
Дибензотиофен	0.5	0.6	0.4
Бензотиофен	2.4	–	1.9
Тиофен	0.5	–	0.7
Не идентифицированные	–	2	3.5

нового облучения, интенсификации пробойных эффектов и генерированию плазмы. Ранее [18] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что при МВИ нанесенный ацетилацетонат железа частично разлагается уже на стадии нанесения и полностью превращается в наноразмерные кластеры оксида железа с формированием равномерно распределенных на поверхности наноразмерных частиц с размером 3–5 нм в первые минуты облучения. В этой работе методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что частицы оксида железа связаны с поверхностным кислородом лигнина [18].

С целью повышения выхода более легкокипящих жидких продуктов фракцию, выкипающую ≥ 350°C, полученную при переработке мазута совместно с лигнином, подвергали повторному воздействию МВИ в присутствии Fe/C-катализатора. Конверсия фракции, выкипающей выше 350°C, при воздействии МВИ составила 52.3% при образовании 1.7% газообразных и 50.6% жидких продуктов, выкипающих до 350°C. Как видно из табл. 3, из более высокомолекулярной фракции образуется состав достаточно схожий с составом углеводородсодержащих продуктов, получаемых из мазута.

Полимерная структура лигнина обладает большей устойчивостью к разложению по сравнению с углеводородными компонентами гудрона [13] и, как показано в настоящей работе, по сравнению с углеводородными соединениями, входящими в состав мазута.

Оценивая температурный профиль реакционной зоны, представленный на рис. 1, при превращении мазута в присутствии Fe/C (4) и смеси мазута с лигнином, содержащим ~0.5 мас. % оксида железа (5), видно, что в присутствии железоуглеродной системы превращение мазута протекает существенно быстрее, по сравнению с превращением смеси мазута и лигнина. Анализируя состав полученных продуктов, и сравнивая их с результатами, полученными ранее по превращению одного лишь железосодержащего лигнина можно предположить, что конверсии, главным образом, подвергаются углеводороды мазута, а из лигнина, главным образом, выделяется водород и оксиды углерода [10, 11]. Другой основной функцией железосодержащего лигнина является повышенная способность к поглощению МВИ.

Одним из препятствий в переработке мазута традиционными каталитическими методами яв-

Таблица 4. Содержание металлов в золе, полученной сжиганием твердого остатка при переработке мазута совместно с лигнином

Элемент	Содержание, мас. %
V	0.75
Ni	0.45
Mo	0.09
Σ	1.29

ляются металлы, входящие в состав остаточных фракций. С этой целью был проведен анализ ряда металлов, содержащихся в твердом углеродсодержащем остатке переработки мазута. В табл. 4 представлен ряд металлов, выделенных из мазута и содержащихся в углеродсодержащем остатке переработки мазута совместно с лигнином.

На основании полученных результатов можно заключить, что применение МВИ в присутствии каталитических систем, обладающих способностью к его поглощению с генерированием пробойных явлений и плазмы, является перспективным подходом к скоростной переработке устойчивых органических субстратов нефтяного и природного происхождения в углеводородные продукты, используемые в органическом синтезе и для получения компонентов топлив.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ Проект № 21-13-00457

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Константинов Григорий Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2579-0083>

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Гехман Александр Ефимович, чл.-корр., д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5081-9095>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.А., Беступов М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972. 279 с
2. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Изд-во ИЦ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 559 с.
3. Mutyala. S., Fairbridge C., Paré J.J., Bélanger J.M., Ng S., Hawkins R. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review // *Fuel Processing Technology*. 2010. V. 91. № 2. С. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009>
4. Kim T., Lee J., Lee K.H. Microwave heating of carbon-based solid material // *Carbon letters* 2014. V. 15. № 1. P. 15–24. <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
5. Motasemi F., Afzal M.T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique // *Renew Sustain Energy Rev*. 2013. V. 28. P. 317–330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>
6. Taheri-Shakib J., Kantzas A. A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production // *Fuel*. 2021. V. 305. Article 121519. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121519>
7. Zhu J., Yang Z., Li X., Qi S., Jia M. Application of microwave heating with iron oxide nanoparticles in the in-situ exploitation of oil shale // *Energy Science & Engineering*. 2018. V. 6. № 5. P. 548–562. <https://doi.org/10.1002/ese3.231>
8. Цодиков М.В., Передерий М.А., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Мартынов Б.И. Деструкция фосфорорганических соединений, адсорбированных в порах углеродных сорбентов // *Химия твердого топлива*. 2012. № 1. 39–47.
9. Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // *Chem. Eng. J*. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>
10. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Vasil'kov A.Yu., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J*. 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
11. Arapova O.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I. Dry Reforming of Kraft Lignin under MWI Action // *Chem. Eng. Transactions*. 2017. V. 57. P. 223–228. <https://doi.org/10.3303/CET1757038>

12. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y.* The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 628–637.
13. *Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Борисов Р.С., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В.* Плазменно-каталитическое превращение гудрона в углеводородные продукты при стимулировании микроволновым облучением // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 4. С. 473–482. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040031> [*Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Borisov R.S., Bondarenko G.N., Arapova O.V.* Plasma-catalytic conversion of tar into hydrocarbon products when stimulated by microwave irradiation // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. P. 721–728. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070070>].
14. *Чистяков А.В., Константинов Г.И., Цодиков М.В., Максимов А.Л.* Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах.* 2021. Т. 498. С. 61–65.
15. *Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A.* Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches // *Chem. Eng. & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology.* 2009. V. 32. № 9. P. 1301–1312. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900207>
16. *Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Arapova O.V., Tsodikov M.V.* Lignin conversion into hydrogen and biochar under microwave irradiation // *Chtm. Eng. Transactions,* 2019. Vol. 74. P. 49–54. <https://doi.org/10.3303/CET1974009>
17. *Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N.* High-speed degradation of sorbed petroleum residues and pollutants // *Solid Fuel Chemistry.* 2012. V. 46. № 2. P. 121–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020115>
18. *Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Николаев С.А., Борисов Р.С., Левин И.С., Максимов Ю.В., Гехман А.Е.* Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме // *Журнал прикладной химии.* 2021. Т. 94. Вып. 10. С. 63–74. <https://doi.org/10.31857/S004446182110008X>