

УДК 665.642.2

КРЕКИНГ МАЛЬТЕНОВ НАФТЕНОВОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ WC/Ni–Cr

© 2020 г. Г. С. Певнева¹, *, Н. Г. Воронцовская¹, Н. Н. Свириденко¹

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 11.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изучено влияние добавки WC/Ni–Cr на крекинг мальтенов тяжелой нафтеновой нефти Усинского месторождения. Крекинг мальтенов проводили при 450°C в течение 2 ч в изотермическом режиме. Определены материальный баланс крекинга, состав газообразных продуктов, фракционный, компонентный и углеводородный составы исходных мальтенов и жидких продуктов их крекинга. Показано, что при крекинге с добавкой WC/Ni–Cr образуется больше газообразных и твердых продуктов. Анализ данных фракционного состава свидетельствует о том, что проведение крекинга мальтенов в присутствии добавки WC/Ni–Cr способствует улучшению качественного состава жидких продуктов по сравнению и с исходными мальтенами и с крекингом без добавки: выход дистиллятных фракций НК–360°C повышается в 1.6 и 1.4 раза соответственно. Установлено, что в процессе крекинга протекают реакции деструкции смолистых компонентов, приводящие к образованию низкомолекулярных смол и легких углеводородов (УВ), а также параллельно протекают реакции конденсации, способствующие образованию асфальтенов и твердых продуктов. Показано, что добавка WC/Ni–Cr обладает крекирующими свойствами, о чем свидетельствуют существенные различия во фракционном и углеводородном составе жидких продуктов, а также тот факт, что содержание H₂ и углеводородных газов C₁–C₂ в продуктах крекинга в присутствии добавки WC/Ni–Cr значительно выше, чем без нее. Это может быть обусловлено не только деструкцией смол, но и деструкцией высокомолекулярных нафтенароматических УВ.

Ключевые слова: нафтенная нефть, мальтены, крекинг, добавка WC/Ni–Cr, смолы, углеводороды, состав

DOI: 10.31857/S0028242120030168

Увеличение мирового спроса на топливо и рост цен на нефть мотивировали интерес к переработке тяжелых и сверхтяжелых сырых нефтей, нефтяных остатков [1, 2]. Трудности, возникающие при переработке тяжелого углеводородного сырья, связаны с его высокой молекулярной массой, высокой вязкостью, низким отношением Н/С и высокими концентрациями смолисто-асфальтеновых компонентов, серы, металлов. Кроме того, образование кокса оказывает существенное влияние на дезактивацию катализаторов [3–6]. Для переработки такого углеводородного сырья в первую очередь требуется поиск путей конверсии высокомолекулярных соединений нефти, отличных от традиционной гидрообработки. В настоящее время ведутся исследования термических превращений смолисто-асфальтеновых компонентов как без, так и в присутствии различных активирующих добавок [7–13], изучается термическая стабильность различных классов УВ [14–17]. В работе [4] на примере вакуумного остатка и вы-

деленных из него мальтенов и асфальтенов показано, что эффективность катализаторов существенно зависит от химической природы сырья. Преимуществами термических методов по сравнению с каталитическими являются: удешевление процесса за счет отсутствия дорогостоящих катализаторов и простоты технологического оформления процесса; отсутствие ограничений по качеству перерабатываемого сырья [18–20].

Из литературы известно, что в качестве катализаторов крекинга нефтей и нефтепродуктов используются различные дисперсные добавки: диоксид циркония [21], оксиды никеля, молибдена и железа [22]; сульфиды молибдена и вольфрама [23]; карбиды молибдена и вольфрама [24, 25]. Ранее в наших работах при изучении крекинга гудрона было показано, что дисперсная добавка WC/Ni–Cr в виде порошка с размерами частиц 10^{–6} м способствует крекингу высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов и перераспределению водорода [26]. Добавка WC/Ni–Cr обладает высо-

кой активностью в реакциях крекинга, устойчивостью к отравлению серой и механической прочностью.

В данной работе представляло определенный интерес изучение влияния добавки WC/Ni–Cr на превращения компонентов нефтяной системы (масел и смол) в отсутствие асфальтенов. Отсутствие асфальтенов позволит оценить реакционную способность смол в процессе крекинга.

Цель данного исследования – изучение влияния добавки WC/Ni–Cr на увеличение глубины деструкции смолистых компонентов тяжелой нафтеновой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования. Объекты исследования – мальтены нафтеновой нефти, состоящие из смол и масел (концентрата насыщенных и ароматических УВ). Мальтены выделены из тяжелой ($\rho = 967 \text{ кг/м}^3$), высокосернистой ($S_{\text{общ}} = 1.98 \text{ мас. \%}$), высокосмолистой (18.0 мас. % смол) нефти Усинского месторождения Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна, которая также содержит большое количество асфальтенов (8.1 мас. %). Отношение Н/С равно 1.68.

Элементный состав определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200°C с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Предел обнаружения каждого элемента – менее 0.01 мас. %.

Для выделения мальтенов пробу нефти подвергали деасфальтенизации с использованием 40-кратного избытка *n*-гексана. Гексановый раствор выдерживали в темном месте в течение суток. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета асфальтены промывали горячим *n*-гексаном для удаления соосажденных масел и смол. Фильтрат мальтенов и гексановый раствор после отмывки асфальтенов объединяли, растворитель отгоняли. Пробу мальтенов сушили, доводили до постоянного веса и определяли выход мальтенов.

Крекинг мальтенов без добавки и в присутствии WC/Ni–Cr проводили в автоклаве объемом 12 см^3 при температуре 450°C и продолжительности 120 мин. Мальтены, масса которых составляла 7 г, загружали в реактор без использования растворителей. Основанием для выбора условий крекинга явились результаты исследований, изложенные в работе [27]. Крекинг проводили в интервале температур от 350 до 500°C и продолжительности от 30 до 120 мин и было показано, что существенное повышение выхода светлых ди-

стиллятных фракций при приемлемом выходе газов и твердых продуктов достигается при температуре 450°C и продолжительности 120 мин. Эти же условия крекинга использованы нами при проведении цикла работ по исследованию термических превращений нефтей и их компонентов [28, 29].

Количество добавки составляло 0.1 мас. % на массу мальтенов [26]. В качестве каталитической добавки использовали WC/Ni–Cr в виде порошка микронного размера, обладающего большой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 0.4014 \text{ м}^2/\text{г}$) и содержащего в своем составе, %: W – 24.1, C – 3.1, Ni – 51.3, Cr – 15.9, Fe – 3.7, O – 1.9. Методика получения добавки WC/Ni–Cr и исследование ее структуры методами рентгенофазового анализа (XRD-powder diffractometer D8 Bruker), электронной микроскопии и микрозондового анализа (сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром TM-1000, Hitachi) описаны в работе [30]. Показано, что порошок WC/Ni–Cr состоит из частиц карбида вольфрама с небольшими количествами на их поверхности никеля, хрома, железа, кислорода и никрома на поверхности которого присутствуют частицы вольфрама, углерода, железа, кислорода.

Материальный баланс процесса крекинга оценивали по выходу газообразных, жидких и твердых продуктов [28, 29]. Выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора. Жидкие продукты из реактора извлекали декантацией. После чего реактор промывали хлороформом. Жидкие продукты крекинга и хлороформный раствор объединяли и фильтровали через бумажный фильтр для отделения твердых продуктов. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, жидкие продукты сушили под вакуумом, после чего определяли их выход. Под “твердыми продуктами” подразумеваются коксоподобные продукты уплотнения, нерастворимые в полярных органических растворителях.

Компонентный состав жидких продуктов крекинга (термолизатов). Содержание асфальтенов определяли после деасфальтенизации термолизатов, методика проведения которой описана выше. Выход смол и масел определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ). Для этого навеску мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 20). Полученную смесь адсорбированных мальтенов с силикагелем загружали в экстрактор Сокслета и последовательно *n*-гексаном вымывали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью этанол и бензол (1 : 1) – смолы при температурах кипения указанных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса

Таблица 1. Материальный баланс и состав продуктов крекинга мальтенов

Продукты	Содержание, мас. %		
	в исходных мальтенах	в продуктах крекинга	
		без добавки	с WC/Ni–Cr
Твердые		0.3	1.1
Газообразные		2.7	4.8
Жидкие в т.ч.:	100	97.0	94.1
асфальтены	Отс.	1.1	3.3
смолы	19.6	25.0	15.2
масла	80.4	70.9	75.6

определяли соответственно содержание масел и смол.

Состав масел анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием квадрупольной системы GCMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для деления использовали капиллярную кварцевую колонку CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.25 мм. Хроматограммы снимали в условиях линейного программирования температуры с 80 до 290°C со скоростью нагрева 2°C/мин и изотермой при 290°C в течение 20 мин. Газ-носитель – гелий.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м × 0.22 мм стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК–200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C₈–C₄₀ SIGMA Aldrich.

Состав газов анализировали на хроматографе “Кристалл 5000.2”, оснащенном детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным, колонками с молекулярными ситами 13X (газ-носитель – Ar) и с Porapak R (газ-носитель – He).

Групповой углеводородный состав исходных мальтенов и продуктов крекинга определяли методом ЖАХ на Al₂O₃ II степени активности по Брокману [28]. Хроматографическую колонку размером 75 × 1.8 см заполняли сорбентом “мокрым” способом в соотношении образец : сорбент = 1 : 80 по массе. Навеску масел растворяли в *n*-гексане и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Фракции насыщенных, моно- и биароматических УВ выделяли *n*-гексаном, триароматические УВ элюировали смесью *n*-гек-

сан : бензол = 3 : 1 (по объему) и полиароматические УВ – смесью спирт : бензол = 1 : 1 (по объему). Контроль за разделением осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрофотометре UNICO UV-2804.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крекинг мальтенов без добавки

Как видно из табл. 1, в образце мальтенов, взятом для исследования, содержится 19.6% смол и 80.4% масел. По данным элементного анализа мальтенов содержание в них С составляет 85.0%, Н – 11.1%, N – 0.6%, S – 1.8% и 1.5% кислорода. Данные фракционного состава исходных мальтенов свидетельствуют о том, что суммарное содержание дистиллятных фракций в них не превышает 33.0%. Основная же доля приходится на фракции с температурой кипения выше 360°C (табл. 2).

Механизм термического крекинга представляет собой серию последовательно-параллельных радикально-цепных реакций [27, 31]. Термические реакции с участием нефтяных компонентов протекают в двух противоположных направлениях: реакции деструкции с образованием соединений меньшей молекулярной массы и реакции циклизации, ароматизации и конденсации с образованием асфальтенов и твердых продуктов уплотнения нерастворимых в полярных растворителях.

Насыщенные УВ являются источниками газообразных (летучих) УВ [14, 15, 32]. При крекинге алкиларенов образуются как насыщенные УВ, так и метилированные арены, которые в свою очередь подвергаются реакциям поликонденсации [32–38]. Дальнейшее увеличение размеров полиаренов приводит к снижению их растворимости и образованию смол и твердых продуктов, нерастворимых в хлороформе [15]. Деструкция смол приводит к образованию ароматических, насыщенных и летучих УВ, а конденсация смол – к образованию асфальтенов. Асфальтены деструк-

Таблица 2. Фракционный состав жидких продуктов крекинга мальтенов

Продукты	Содержание, мас. %		
	в исходных мальтенах	в продуктах крекинга	
		без добавки	с WC/Ni—Cr
НК—20°C	5.0	5.3	15.8
200—360°C	28.0	33.5	36.9
Выше 360°C	67.0	58.2	41.4

НК — начало кипения.

тируют в смолы, ароматические, насыщенные и летучие УВ и, что важно, конденсируются в кокс.

Крекинг мальтенов усинской нефти без добавки сопровождается образованием 2.7% газов, 1.1% асфальтенов и 0.3% твердых продуктов (табл. 1). По данным компонентного состава жидких продуктов содержание смол увеличивается с 19.6 до 25.0 мас. % по сравнению с их содержанием в исходных мальтенах. Увеличение количества смол происходит за счет реакций конденсации с участием углеводородных радикалов. Изменяется не только количество, но меняется и структура молекул смол. Результаты структурно-группового анализа смол, образующихся при крекинге мальтенов усинской нефти, представлены нами работе [28], в которой показано, что средние молекулы этих смол отличаются от средних молекул исходных смол меньшей молекулярной массой, меньшим содержанием гетероатомов, числом атомов углерода в алкильном обрамлении и числом ароматических колец, значением отношения Н/С.

В термолизате мальтенов содержание масел уменьшается на 9.5% по сравнению с исходными мальтенами. По-видимому, это происходит частично за счет реакций газообразования и частично за счет участия образующихся углеводородных радикалов в образовании смол и асфальтенов. По данным материального баланса термического крекинга выход газообразных продуктов в 3 раза меньше, чем продуктов конденсации — смол, асфальтенов и твердых продуктов.

В табл. 3 приведены данные по составу газообразных продуктов термического крекинга. В газах присутствуют легкие УВ C₁—C₅, образование которых обусловлено как деструкцией насыщенных и ароматических УВ, так и отрывом алифатических заместителей молекул смол. Повышенное содержание компонентов C₁—C₃ указывает на наличие коротких алкильных заместителей в молекулах смол. Наряду с этим высокое содержание СН₄ может быть связано с протеканием реакций деметилирования ароматических полизамещенных УВ с короткими алкильными заместителями, такими как этил, пропил и изопропил [14]. Среди

неуглеводородных газов присутствуют в небольших количествах Н₂ и СО₂. Водород может образовываться в результате деструкции алканов и за счет реакций дегидрирования циклических углеводородов, а также при конденсации ароматических колец. К образованию СО₂ приводят реакция декарбоксилирования за счет отщепления карбоксильных и/или разрушения сложноэфирных функциональных групп молекул смол.

Данные по групповому углеводородному составу термолизата приведены в табл. 4. По сравнению с исходными мальтенами в термолизате снижается содержание насыщенных, би- и полиаренов, а количество моно- и триаренов увеличивается.

По данным фракционного состава жидких продуктов термического крекинга мальтенов содержание бензиновой фракции НК—200°C в них увеличивается на 0.3 мас. % по сравнению с содержанием таковой в исходных мальтенах (табл. 2). Выход среднестиллятной фракции 200—360°C увеличивается на 5.5% по сравнению с ее содержанием в исходных мальтенах за счет деструкции смолистых компонентов и/или высокомолекулярных УВ. Учитывая, что выход термолизата составляет 97.0%, то суммарный выход светлых дистиллятных фракций увеличился всего лишь 5.8%.

Таким образом, в процессе крекинга мальтенов без добавки не удалось увеличить глубину деструкции смол и достичь значительного увеличения выхода светлых дистиллятных фракций.

Крекинг мальтенов в присутствии WC/Ni—Cr

Крекинг мальтенов в присутствии WC/Ni—Cr приводит к увеличению выхода побочных твердых и газообразных продуктов до 1.1% (в 3.7 раза) и 4.8% (в 1.7 раза) соответственно; также увеличивается количество асфальтенов в жидких продуктах по сравнению с термическим крекингом (табл. 1). При этом выход жидких продуктов снижается на 2.9%. Несмотря на это, следует отметить, что влияние добавки WC/Ni—Cr благотворно сказывается на качественном составе термолизата.

Таблица 3. Состав газообразных продуктов крекинга

Компоненты	Содержание в продуктах крекинга, мас. %	
	без добавки	с WC/Ni–Cr
H ₂	0.25	0.42
CO ₂	0.36	0.03
CH ₄	1.48	3.21
C ₂ H ₆	0.30	0.70
C ₃ H ₈	0.20	0.30
C ₃ H ₆	0.03	0.010
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	0.03	0.04
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	0.04	0.060
C ₄ H ₈	0.02	Следы
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	0	0.02
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	0	0.01

Таблица 4. Групповой углеводородный состав жидких продуктов крекинга

Углеводороды	Содержание, мас. %		
	в исходных мальтенах	в жидких продуктах крекинга	
		без добавки	с WC/Ni–Cr
Насыщенные	27.6	23.8	24.8
Моноароматические	12.3	15.2	20.5
Биароматические	9.8	7.0	9.7
Триароматические	8.1	9.7	9.3
Полиароматические	22.6	15.2	19.0

В нем существенно снижается содержание смол и не только по сравнению с продуктами термического крекинга, но и по сравнению с их содержанием в исходных мальтенах. Кроме того, увеличивается содержание бензиновой (НК–200°C) и среднестиллятной (200–360°C) фракций до 15.8% и 36.9 мас. % соответственно (табл. 2). Суммарный выход дистиллятных фракций НК–360°C составляет 52.7% по сравнению с 38.8% при термическом крекинге. Несмотря на то, что добавка WC/Ni–Cr имеет явно выраженные крекирующие свойства, ее присутствию протекают также реакции конденсации, что подтверждается наличием в термоллизате асфальтенов и твердых продуктов.

Качественный состав газообразных продуктов крекинга в присутствии WC/Ni–Cr аналогичен составу газов крекинга без добавки (табл. 3). При крекинге мальтенов с добавкой WC/Ni–Cr наблюдается снижение образования CO₂, что, вероятно, обусловлено изменением скорости протекающих реакций разрыва связей C–C и реакций декарбоксилирования. На крекирующие свой-

ства добавки указывает тот факт, что содержание H₂ и углеводородных газов C₁–C₅ в продуктах крекинга с добавкой WC/Ni–Cr значительно выше, чем без нее.

По данным группового углеводородного состава продуктов крекинга с добавкой WC/Ni–Cr содержание насыщенных УВ в них выше, чем в продуктах термического крекинга, но ниже, чем в исходных мальтенах (табл. 4). Аналогичным образом изменяется содержание полиаренов. В термолизатах с добавкой WC/Ni–Cr содержится значительно больше моноаренов как по сравнению с продуктами крекинга без добавки, так и по сравнению с исходными мальтенами. Количество биаренов сохраняется на уровне их содержания в исходных мальтенах, но выше, чем в при термическом крекинге. Процесс крекинга в присутствии WC/Ni–Cr сопровождается образованием дополнительного количества триаренов по сравнению с исходными мальтенами.

Существенные различия в составе газов, фракционном и углеводородном составе жидких продуктов крекинга без и в присутствии WC/Ni–Cr

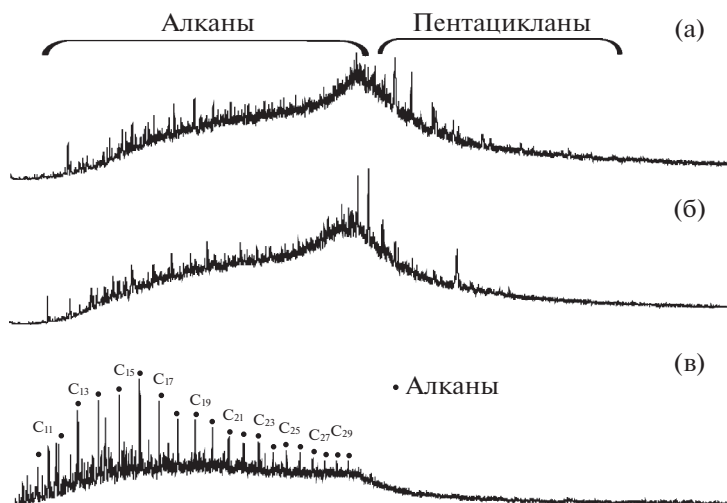


Рис. 1. Хроматограммы ТИС исходных мальтенов (а), продуктов крекинга без добавки (б) и в присутствии WC/Ni–Cr (в).

могут быть связаны не только с деструкцией смол, но и с деструкцией высокомолекулярных нафтоароматических УВ. Об их присутствии в исходных мальтенах свидетельствует “нафтовый горб” на хроматограмме по полному ионному току (ТИС), на фоне которого прослеживаются слабые пики нормальных и *изо*-алканов, а в высокомолекулярной области наблюдаются четко выраженные пики пентацикланов (рис. 1а).

Хроматограмма ТИС продуктов крекинга без добавки сходна с хроматограммой исходных мальтенов (рис. 1б), тогда как хроматограмма продуктов крекинга с WC/Ni–Cr имеет ряд отличий. На ней проявляются интенсивные и хорошо разрешенные пики *n*-алканов, которые образуют гомологический ряд (рис. 1в), но в то же время отсутствуют пики пентацикланов, существенно уменьшилась площадь нафтового горба особенно в области элюирования высокомолекулярных УВ. Уменьшение площади нафтового горба в высокомолекулярной области на хроматограммах является прямым следствием деструкции высокомолекулярных нафтоароматических УВ. В работе [14] показано, что в первую очередь крекингу подвергаются нафтоарены, которые являются одними из наименее устойчивых классов соединений, а затем алкил- и метиларены. Деструкция нафтоаренов сопровождается раскритием кольца и крекингом боковых цепей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен крекинг мальтенов тяжелой нафтовой усинской нефти без добавки и в присутствии WC/Ni–Cr. При крекинге мальтенов без добавки образуются 2.7% газообразных и 0.3% твердых продуктов, а также 1.1% асфальтенов, которые отсутствуют в исходных мальтенах. Содержание

смол увеличивается до 25.0 мас. %, что выше, чем в исходных мальтенах. Фракционный состав продуктов улучшается за счет увеличения выхода фракции НК–360°C. По сравнению с исходными мальтенами в этом термолизате снижается содержание насыщенных, би- и полиаренов, а количество моно- и триаренов увеличивается. Показано, что в процессе крекинга мальтенов без добавки не удалось увеличить глубину деструкции смол и достичь значительного увеличения выхода светлых дистиллятных фракций.

Проведение крекинга мальтенов в присутствии WC/Ni–Cr способствует улучшению качественного состава жидких продуктов по сравнению и с исходными мальтенами и с крекингом без добавки: снижается содержание смол в 1.3 и 1.6 раза соответственно, выход дистиллятных фракций НК–360°C повышается в 1.6 и 1.4 раза соответственно. Однако при этом увеличивается выход побочных продуктов.

Показано, что добавка WC/Ni–Cr обладает крекирующими свойствами, о чем свидетельствуют существенные различия во фракционном и углеводородном составе жидких продуктов, а также тот факт, что содержание H₂ и углеводородных газов C₁–C₅ в продуктах крекинга в присутствии WC/Ni–Cr значительно выше, чем без нее. Это может быть обусловлено не только деструкцией смол, но и деструкцией высокомолекулярных нафтоароматических УВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Певнева Галина Сергеевна, к. х. н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3539-392x>

Воронцовская Наталья Геннадьевна, н. с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7777-2207>

Свириденко Никита Николаевич, к. х. н., н. с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5700-8474>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубов М.Р., Борисов Д.Н., Маганов Н.У., Ремпель Р.Д., Айнуллоев Т.С., Сахобутдинов Р.З., Судыкин С.Н. // Нефтяное хозяйство. 2016. № 5. С. 74.
2. Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысыков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2015. № 9. С. 987.
3. Meena M., Edward F. // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 5711.
4. Adan Y. León, Alexander Guzman, Dionisio Laverde, Raghunath V. Chaudhari, Bala Subramaniam, Juan J. Bravo-Suárez // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 3868.
5. Eri Fumoto, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P. 2834.
6. Robert L. Krumm, Milind Deo, Mike Petrick // Energy & Fuels. 2012. V. 26. № 5. P. 2663.
7. Holda P., Jose L.P., Montoya de la Fuente J.A., Marcos M. // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 4843.
8. Dhir S., Mahapatra N., Kurian V., Alipour M., Gupta R. // Energy & Fuels. 2016. V. 30. № 7. P. 6132.
9. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х., Догова Е.С. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 64.
10. Морозов М.А., Акимов А.С., Журавков С. П., Золотухина Н.Ю., Свириденко Н.Н., Головко А.К., Восмериков А.В., Федущак Т.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 16.
11. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 1566.
12. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. // Catalysis in Industry. 2015. V. 7. № 4. P. 293.
13. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2016. V. 52. № 3. P. 285.
14. Darouich T.Al., Behar F., Largeau C. // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1130.
15. Behar F., Lorant F., Mazeas L. // Organic Geochemistry. 2008. V. 39. P. 764.
16. Hui Tian, Xianming Xiao, Huajun Gan, Liguang Yang, Li-guo Guo and Jiagui Shen // Geochemical J. 2010. V. 44. P. 151.
17. Pakdel H., Roy C. // Energy & Fuels. 2003. V. 17. P. 1145.
18. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
19. Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J.A.I // Fuel. 2011. V. 90. № 12. P. 3602.
20. Michelle Gonçalves Mothé, Mauricio Perin, Cheila Gonçalves Mothé // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 4. P. 314.
21. Masudi A., Muraza O. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 3. P. 2840.
22. Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54 (43). P. 10645.
23. Jeong H., Lee Y. // Applied Catalysis A: General. 2019. 572. P. 90.
24. Furimsky E. // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 240. № 1–2. P. 1.
25. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. // Petroleum and Coal. 2016. V. 58. № 7. P. 732.
26. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головко А.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 4. С. 427.
27. Dmitriev D.E., Golovko A.K. // Petroleum Chemistry. 2010. V. 50. № 2. P. 106.
28. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головко А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479.
29. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головко А.К. // Технологии нефти и газа. 2016. № 4. С. 24.
30. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N., Golovko A.K. // Petroleum Science. 2019. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-00402-3>.
31. Jiqian Wang, Chuan Li, Longli Zhang, Wenan Deng, and Guohe Que // Energy & Fuels, 2009. V. 23. P. 3002.
32. Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. // Organic Geochemistry. 2004. V. 35. P. 3.
33. Behar F., Lorant F., Budzinski H., Desavis E. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. P. 831.
34. Dartiguelongue C., Behar F., Budzinski H., Scacchi G., Marquaire P.M. // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 98.
35. Leininger J.P., Lorant F., Minot C., Behar F. // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 2518.
36. Hauser A., Alhumaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A. // Energy & Fuels. 2014. V. 28. № 7. P. 4321.
37. Fusetti L., Behar F., Bounaceur R., Marquaire P.M., Grice K., Derenne S. // Organic Geochemistry. 2010. V. 41. P. 146.
38. Fusetti L., Behar F., Grice K., Derenne S. // Organic Geochemistry. 2010. V. 41. P. 168.