

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Х.В. Нальгиева, М.А. Копытов

Хава Висангиреевна Нальгиева (ORCID 0000-0002-5237-7825)*, Михаил Александрович Копытов (ORCID 0000-0002-8912-9251)

Лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти, Институт химии нефти СО РАН, Академический просп. 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: nalgieva.1997@gmail.com*, kma@ipc.tsc.ru

Использование сверхкритической воды является перспективным способом трансформации тяжелого нефтяного сырья в светлые продукты. Тяжелое углеводородное сырье характеризуется высоким содержанием высокомолекулярных компонентов, которые затрудняют переработку. Облагораживание асфальтенов и смол тяжелого нефтяного остатка в сверхкритической воде исследовали с использованием автоклавного реактора. Эксперименты были проведены при температуре 450 °С, продолжительность составляла 60 мин, давление 465 атм. Реакционную способность и структурные изменения смол и асфальтенов оценивали по выходу продуктов (газ, масла, смолы, асфальтены и твердые продукты) и характеристикам исходных и термолизированных высокомолекулярных соединений (смолы, асфальтены) с помощью структурно-группового анализа. Для максимальной конверсии использовали прекурсор катализатора - трис-ацетилацетонат железа (III), который при термолизе образует каталитически активные оксиды железа. Было показано положительное влияние сверхкритической воды на конверсию смол и асфальтенов. Использование сверхкритической воды позволяет уменьшить выход твердых продуктов и увеличить выход светлых продуктов. В присутствии катализатора асфальтены оказались более реакционноспособными, по сравнению со смолами. Термолиз с использованием воды в сверхкритическом состоянии приводит к изменениям параметров макроструктуры остаточных смол и асфальтенов. При термолизе смол в присутствии воды происходит уменьшение количества структурных блоков в молекуле у вторичных смол, а количество гетероатомов увеличивается по сравнению с исходными смолами. Использование оксидов железа способствует значительному увеличению отношения Н/С во вторичных асфальтенах, полученных при термолизе асфальтенов. Количество структурных блоков уменьшилось в 2 раза.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, сверхкритическая вода, структурно-групповой анализ, трис - ацетилацетонат железа (III), оксиды железа

CHARACTERISTICS OF THE DEGRADATION PRODUCTS OF RESINS AND ASPHALTENES IN SUPERCRITICAL WATER

Kh.V. Nalgieva, M.A. Kopytov

Khava V. Nalgieva (ORCID 0000-0002-5237-7825)*, Mikhail A. Kopytov (ORCID 0000-0002-8912-9251)

Laboratory of Hydrocarbons and High Molecular Oil Compounds, Institute of Petroleum Chemistry, SB of the RAS, Akademicheskii ave. 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: nalgieva.1997@gmail.com*, kma@ipc.tsc.ru

The use of supercritical water is a promising way to transform heavy oil feedstock into light products. Heavy hydrocarbon raw materials are characterized by a high content of high-molecular components, which make processing difficult. The upgrading of asphaltene and heavy oil residue resins in supercritical water was studied using an autoclave reactor. The experiments were carried

out at a temperature of 450 °C, the duration was 60 min, and the pressure was 4.7 MPa. The reactivity and structural changes of resins and asphaltenes were evaluated from the yield of products (gas, oils, resins, asphaltenes, and solid products) and the characteristics of the initial and thermally treated high molecular weight compounds (resins, asphaltenes) using a structural group analysis. For maximum conversion, a catalyst precursor, iron(III) tris-acetylacetonate, was used, which forms catalytically active iron oxides upon thermolysis. The positive effect of supercritical water on the conversion of resins and asphaltenes has been shown. The use of supercritical water makes it possible to reduce the yield of solid products and increase the yield of light products. In the presence of a catalyst, asphaltenes turned out to be more reactive than resins. Thermolysis using supercritical water leads to changes in the parameters of the macrostructure of residual resins and asphaltenes. During the thermolysis of resins in the presence of water, the number of structural blocks in the molecule in the secondary resins decreases, and the number of heteroatoms increases compared to the initial resins. The use of iron oxides contributes to a significant increase in the H/C ratio in secondary asphaltenes obtained by thermolysis of asphaltenes. The number of structural blocks decreased by 2 times.

Key words: asphaltenes, resins, supercritical water, structural group analysis, tris(2,4-pentanedionato) iron (III), iron oxides

Для цитирования:

Нальгиева Х.В., Копытов М.А. Характеристики продуктов деструкции смол и асфальтенов в сверхкритической воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 25–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.

For citation:

Nalgieva Kh.V., Kopytov M.A. Characteristics of the degradation products of resins and asphaltenes in supercritical water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 25–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное увеличение спроса на энергию и постепенное истощение запасов легких нефтей служат стимулом для поиска экологичных и экономически более выгодных методов облагораживания тяжелого нефтяного сырья (ТНС). За последнее время многими исследователями изучались способы облагораживания сырья с использованием сверхкритической воды (СКВ) с целью повышения качества ТНС [1-7]. В ряде работ были рассмотрены и другие области применения СКВ, например, для очистки пластовых вод, безвредной обработки и преобразования ресурсов пластиковых отходов, переработка различных канализационных отходов и биомассы и т.д. [8-12]. Однако при этом в литературных источниках мало информации о направленности превращения высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) тяжелого углеводородного сырья в среде СКВ [13-18].

Одним из ключевых факторов, тормозящих внедрение данного метода, является высокие параметры критической точки ($T > 374$ °C, $P > 22,1$ МПа) СКВ. Однако дешевизна, распространенность, и безопасность использования этого экологически чистого растворителя мотивирует исследователей продолжать фундаментальную и прикладную дея-

тельность в данном направлении [19-23]. Следовательно, исследования, направленные на изучение состава и свойств, а также выявление закономерностей преобразования смол и асфальтенов в СКВ являются актуальными и будут способствовать в выяснении механизма превращения, помогут в дальнейшей разработке катализаторов для подавления образования побочных продуктов. В данной работе была изучена конверсия смол и асфальтенов атмосферного остатка тяжелой нефти в среде СКВ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что именно высокое содержание высокомолекулярных компонентов является основной причиной высокого выхода побочных продуктов и, как известно, является причиной быстрой дезактивации катализатора.

Целью настоящего исследования являлось получение данных о структурно-групповых характеристиках высокомолекулярных компонентов, полученных при термоллизе смол и асфальтенов остатка нефти в среде сверхкритической воды с/без катализатора на основе оксидов железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые в данной работе асфальтены были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл·г⁻¹) в остаток тяжелой нефти Усинского ме-

сторождения (раствор выдерживали 1 сут. в темном месте), который был получен при фракционировании нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85, затем выпавший осадок отфильтровывали. Для получения смол наносили на силикагель полученные мальтены, загружали в аппарат Сокслета и последовательно вымывали сначала *n*-гексаном масла, а затем смолы смесью спирт:бензола (1:1). Характеристики смол и асфальтенов и нефтяного остатка мы приводили в своей публикации [24].

При выполнении работы использовали автоклав объемом 13 см³, изготовленный из нержавеющей стали ХН65МВУ. Термолизы проводили при температуре 450°C, соотношение вода: асфальтены и вода: смолы 3:75 по массе. Давление измеряли с помощью манометра (ТМЗ), для этого провели три эксперимента (асфальтены/вода, асфальтены/вода/катализатор и просто вода) во всех трех экспериментах давление в герметичных автоклавах составляло ~465 атм., т.к. в системе избыток воды. Продолжительность термолиза составляла 60 мин [25]. Для интенсификации термолиза в качестве прекурсора катализатора использовали трис-ацетилацетонат железа (III), который растворяли в воде (0,016 г в 7,5 г воды). После загрузки сырья в реактор, его продували азотом и помещали в печь. Далее после проведения термолиза и охлаждения автоклава выгружали продукты термолиза (схема разделения продуктов представлена на рис. 1). Контрольными экспериментами сравнения были термолизы асфальтенов и смол без добавления воды и катализатора.

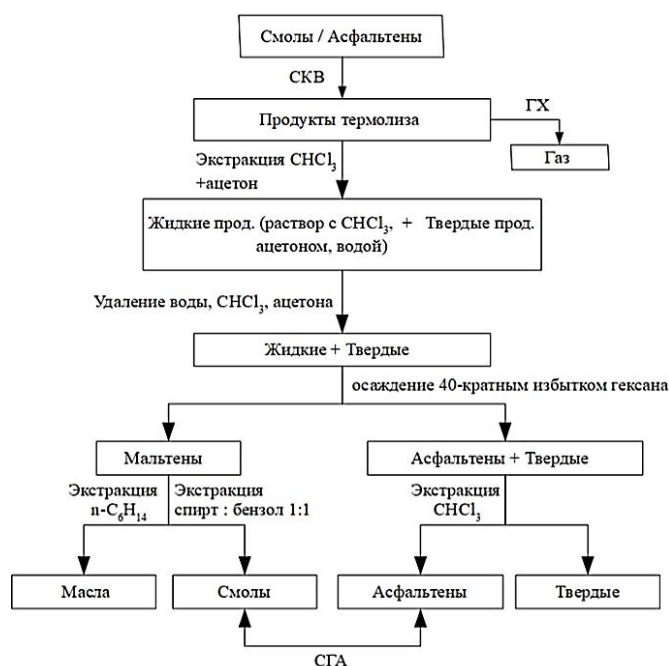


Рис. 1. Схема разделения продуктов термолиза
Fig. 1. Scheme for the separation of thermolysis products

С помощью аппаратно-программного комплекса «Chromatek-Crystal 5000.2» определяли содержание углеводородов и неуглеводородных компонентов газа (ГОСТ 31371.3 – 2008).

Анализ смол и асфальтенов проводили с помощью структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [26], на основании элементного состава, значения молекулярных масс и ПМР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов термолиза смол и асфальтенов представлен на рис. 2. Выходы продуктов приводили к 100%. При проведении термолизом смол и асфальтенов без воды и катализатора (СБВ, АВВ) наблюдаем высокий выход твердых продуктов, особенно в случае термолиза асфальтенов, т.к. они являются предшественниками кокса. При термолизе асфальтенов также наблюдается низкий выход масел (4,0% мас.), что в 14,5 раз меньше, чем образуется масел из смол.

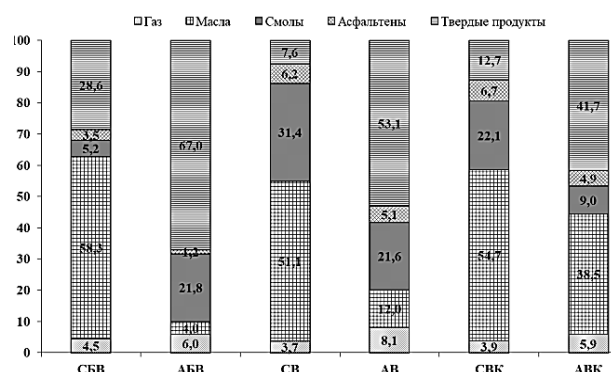


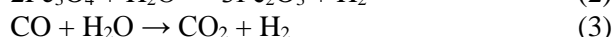
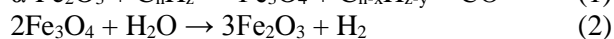
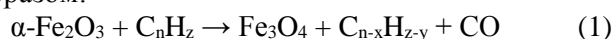
Рис. 2. Состав продуктов термолиза смол и асфальтенов: СБВ - термолиз смол без воды и катализатора; АВВ - термолиз асфальтенов без воды и катализатора; СВ - термолиз смол в среде СКВ; АВ - термолиз асфальтенов в среде СКВ; СВК - термолиз смол в среде СКВ + катализатор; АВК - термолиз асфальтенов в среде СКВ + катализатор

Fig. 2. Composition of products of thermolysis of resins and asphaltenes: SBV – thermolysis of resins without water and catalyst; ABV – thermolysis of asphaltenes without water and catalyst; SV – thermolysis of resins in SCW; AV – thermolysis of asphaltenes in SCW; SVK – thermolysis of resins in SVK + catalyst; AVK – thermolysis of asphaltenes in SCW + catalyst

Проведение термолиза в СКВ замедляет коксообразование, причем отмечается, что для смол этот показатель снижается в 4 раза. Вероятно, это обусловлено замедлением конверсии исходных смол, содержание которых больше в 4 раза по сравнению с контрольным экспериментом. За счет этого также снижается выход масел и газа. В случае термолиза асфальтенов в СКВ отмечается увеличение выхода масел в 3 раза и газообразных продуктов в 1,3 раза.

В присутствии каталитической добавки (трис-ацетилацетонат железа (III)) в среде СКВ наблюдается снижение выхода твердых продуктов до 41,7% при термолизе асфальтенов и до 12,7% мас. при термолизе смол. Снижение выхода твердых продуктов в присутствии каталитической добавки объясняется тем, что образовавшийся активный водород подавляет реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов, которые могут образоваться при деструкции смол и асфальтенов. Стоит отметить, что в случае термолиза асфальтенов в СКВ катализатор способствует снижению содержания кокса по сравнению с экспериментом в СКВ без катализатора, тогда как для смол наблюдается увеличение. Вероятно, это обусловлено вовлечением большего количества смол в реакции крекинга, на что указывает снижение содержания смол с 34,1 до 22,1% мас. Выход компонентов меньшей молекулярной массы (масел и газа) в случае асфальтенов увеличивается с 20,1 до 44,4%, а для смол с 54,8 до 58,6% мас. Из этих данных видно, что асфальтены атмосферного остатка при крекинге в СКВ и в присутствии катализатора более реакционноспособны по сравнению со смолами.

Состав газообразных продуктов термолиза смол и асфальтенов в пересчете на общий выход представлен в табл. 1. При термолизе смол наблюдается существенное увеличение выхода оксидов углерода по сравнению с контрольным экспериментом. Такая же тенденция наблюдается и при термолизе асфальтенов. Это объясняется окислительно-восстановительными процессами, которые схематично можно представить следующим образом:



Кислород из решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ способствует разрыву связи С-С и образует оксид углерода, который участвует в реакции конверсии водяного газа, в результате чего водород блокирует радикалы.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термолиза смол и асфальтенов, % мас.

Table. 1. The composition of the gaseous products of the thermolysis of resins and asphaltenes, % wt.

Компонент	СБВ	АБВ	СВ	АВ	СВК	АВК
H ₂	0,07	0,09	0,03	0,14	0,04	0,13
CH ₄	1,87	2,26	0,97	2,43	1,28	2,11
CO+CO ₂	0,06	0,27	0,54	1,16	0,50	0,76
C ₂ +C ₃	2,08	2,79	1,80	3,19	1,78	2,34
C ₄ +C ₅	0,42	0,49	0,69	1,16	0,34	0,55
Сумма	4,50	6,00	4,03	8,10	3,93	5,90

В табл. 2 приведены структурно-групповые характеристики исходных смол и полученных из них вторичных смол и асфальтенов. После термолиза молекулы вторичных смол уменьшаются по сравнению с исходными смолами, ММ снижается на 265 а.е.м., а у вторичных асфальтенов в среде СКВ, напротив, наблюдается увеличение ММ. После термолиза за счет реакций деалкилирования и ароматизации у средних молекул вторичных смол (ССБВ) отмечаются более высокие значения фактора ароматичности, а также уменьшение значения количества блоков m_a и атомов углерода в насыщенных структурах. На это также указывает уменьшение отношения Н/С. Отмечается, что в среде СКВ без катализатора значение ММ вторичных смол находится на уровне контрольного эксперимента. При этом усредненная молекула менее ароматизированная, с большим количеством насыщенных атомов углерода. Это подтверждает тот факт, что при СКВ замедляются реакции крекинга смол. В присутствии катализатора реакции крекинга протекают интенсивнее, отмечается увеличение фактора ароматичности до 51,8%, и атомов углерода в насыщенных структурах. Во всех экспериментах во вторичных смолах количество гетероатомов увеличивается по сравнению с исходными смолами.

При крекинге смол во вторичных молекулах асфальтенов наблюдаются следующие зависимости в ряду САБВ => САВ => САВК:

1) увеличивается фактор ароматичности и количество структурных блоков молекул;

2) снижается Н/С и количество атомов кислорода в среднем структурном блоке;

3) возрастает количество атомов азота и серы в среднем структурном блоке.

В табл. 3 приведены структурно-групповые характеристики исходных асфальтенов и полученных из них вторичных смол и асфальтенов. Смолы и асфальтены, образующиеся после термолиза асфальтенов, характеризуются низкой молекулярной массой и отношением Н/С. Количество структурных блоков снижается на 1,4 по сравнению с исходными асфальтенами. В средних структурных блоках увеличивается содержание кислорода и сокращается количество атомов серы и азота. Для вторичных смол, образующихся из асфальтенов, наблюдается схожая зависимость, как и в случае асфальтенов: при крекинге в СКВ без катализатора фактор ароматичности снижается по сравнению с термолизом, а с катализатором увеличивается. В среде СКВ ММ молекул вторичных асфальтенов резко снижается до 490 а.е.м., при этом наблюда-

ется незначительное снижение фактора ароматичности. Количество структурных блоков уменьшалось в 2 раза, до 1,7. Использование катализатора способствует значительному увеличению отношения Н/С во вторичных асфальтенах, что может указывать о протекающих реакциях гидрирования. На это также косвенно указывает снижение атомов серы во вторичных молекулах асфальтенов во всех экспериментах в среде СКВ.

Таблица 2

Структурно-групповые характеристики исходных и термализованных смол

Table. 2. Structural and group characteristics of initial and thermolyzed resins

Параметры	Исходные смолы	Продукты термализа смол					
		Смолы			Асфальтены		
		ССБВ	ССВ	ССВК	САБВ	САВ	САВК
Средняя молекулярная масса, а.е.м.							
	585	320	330	418	267	659	810
Число атомов в средней молекуле:							
С	41,6	20,4	22,2	27,4	17,1	44,9	55,2
Н	49,9	23,7	25,3	29,9	18,5	40,4	47,9
Н	0,6	0,6	0,4	0,6	0,3	0,8	1,5
С	0,5	0,3	0,3	0,5	0,3	0,7	1,0
О	0,7	2,2	1,3	2,2	1,8	2,8	2,8
Н/С	1,20	1,17	1,14	1,09	1,09	0,90	0,87
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах							
f _a	29,8	47,2	38,5	51,8	42,0	56,0	61,3
Среднее число блоков в молекуле							
m _a	1,5	1,3	1,2	1,6	1,2	2,1	2,5
Параметры средних структурных блоков:							
С*	28,3	15,4	17,9	17,5	14,7	21,6	22,3
С _a *	8,2	7,3	6,9	9,1	6,2	12,1	13,7
Σ (C _n *, C _n *)	19,0	8,1	11,0	8,4	8,6	9,5	8,6
N*	0,49	0,42	0,33	0,38	0,30	0,41	0,62
S*	0,39	0,21	0,26	0,30	0,24	0,35	0,41
O*	0,51	1,65	1,09	1,43	1,59	1,35	1,13

Примечание: ССБВ - смолы, полученные при термализе смол без воды и катализатора; ССВ - смолы, полученные при термализе смол в СКВ; ССВК - смолы, полученные при термализе смол в СКВ + катализатор; САБВ - асфальтены, полученные при термализе смол без воды и катализатора; САВ - асфальтены, полученные при термализе смол в СКВ; САВК - асфальтены, полученные при термализе смол в СКВ + катализатор

Note: SRBV – resins obtained by thermolysis of resins without water and catalyst; SSV – resins obtained by thermolysis of resins in SCW; SSVK – resins obtained by thermolysis of resins in SCW + catalyst; SABV – asphaltenes obtained by thermolysis of resins without water and catalyst; SAV – asphaltenes obtained by thermolysis of resins in SCW; SAVK – asphaltenes obtained by thermolysis of resins in SCW + catalyst

Таблица 3

Структурно-групповые характеристики исходных и термализованных асфальтенов

Table. 3. Structural and group characteristics of initial and thermally treated asphaltenes

Параметры	Исходные асф.	Продукты термализа асфальтенов					
		Смолы			Асфальтены		
		АСБВ	АСВ	АСВК	ААБВ	ААВ	ААВК
Средняя молекулярная масса, а.е.м.							
	2280	385	360	348	1365	490	606
Число атомов в средней молекуле:							
С	162,3	25,6	18,5	21,5	93,3	28,6	31,6
Н	189,8	26,8	20,1	24,4	85,5	27,0	34,2
Н	2,1	0,6	0,5	0,6	1,9	1,0	1,2
С	2,4	0,3	0,2	0,3	1,6	0,4	0,5
О	2,1	2,0	6,3	3,0	5,1	5,7	10,0
Н/С	1,17	1,05	1,09	1,13	0,92	0,94	1,08
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах							
f _a	45,0	35,6	24,2	46,1	77,6	60,1	61,4
Среднее число блоков в молекуле							
m _a	4,9	1,3	1,1	1,4	3,5	1,7	1,9
Параметры средних структурных блоков:							
С*	41,8	19,7	16,5	15,9	26,7	16,7	16,5
С _a *	14,4	7,0	3,9	7,3	20,7	9,7	10,1
Σ (C _n *, C _n *)	27,4	12,7	12,6	8,6	6,0	7,1	6,4
N*	0,42	0,43	0,41	0,42	0,54	0,58	0,62
S*	0,49	0,24	0,21	0,21	0,46	0,25	0,26
O*	0,43	1,54	5,72	2,22	1,47	3,29	5,19

Примечание: АСБВ - смолы, полученные при термализе асфальтенов без воды и катализатора; АСВ - смолы, полученные при термализе асфальтенов в СКВ; АСВК - смолы, полученные при термализе асфальтенов в СКВ + катализатор; ААБВ - асфальтены, полученные при термализе асфальтенов без воды и катализатора; ААВ - асфальтены, полученные при термализе асфальтенов в СКВ; ААВК - асфальтены, полученные при термализе асфальтенов в СКВ + катализатор

Note: ASBV – resins obtained by thermolysis of asphaltenes without water and catalyst; ASV – resins obtained by thermolysis of asphaltenes in SCW; ASVK – resins obtained by thermolysis of asphaltenes in SCW + catalyst; AABV – asphaltenes obtained by thermolysis of asphaltenes without water and catalyst; AAV – asphaltenes obtained by thermolysis of asphaltenes in SCW; AAVK – asphaltenes obtained by thermolysis of asphaltenes in SCW + catalyst

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают положительное влияние сверхкритической воды на конверсию смол и асфальтенов. При использовании воды в сверхкритическом состоянии происходит снижение выхода кокса и увеличение выхода мальтенов по сравнению с крекингом без воды и катализатора. При добавлении в процесс оксидов железа, образующихся *in situ*, суммарный выход смол, масел, газов увеличивается на 21,6% мас. при

термолизе асфальтенов и на 12,7% мас. при термолизе смол. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых методов переработки сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

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

The research was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWRN-2021-0005).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Canaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C.** Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 152. P. 104569. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104569.
2. **Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.** Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 107. P. 278-285. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.08.004.
3. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. P. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
4. **Liu Y., Bai F., Zhu C.C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.** Upgrading of residual oil in sub-and supercritical water: An experimental study. *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 281-288. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.07.032.
5. **Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.** Heavy oil upgrading at oxidation of activated carbon by supercritical water-oxygen fluid. *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 126. P. 55-64. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.02.016.
6. **Поletaева О.Ю., Колчина Г.Ю., Леонтьев А.Ю., Бабаяев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Исследование состава высоковязких тяжелых нефтей методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 52-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
7. **Пешнев Б.В., Николаев А.И., Никишин Д.В., Алхамеди М.Х.И.** Перспективы использования явления кавитации при переработке нефти. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 110-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6760.
8. **Wang, T., Xu J., Liu X., He M.** Co-gasification of waste lignin and plastics in supercritical liquids: Comparison of water and carbon dioxide. *J. CO₂ Utilization*. 2022. V. 66. P. 102248. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102248.
9. **Sharan P., Thengane S.K., Yoon T.J., Lewis J.C., Singh R., Currier R.P., Findikoglu A.T.** A novel approach for produced water treatment: Supercritical water oxidation and desalination. *Desalination*. 2022. V. 532. P. 115716. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115716.
10. **Song Z., Xiu F. R., Qi Y.** Degradation and partial oxidation of waste plastic express packaging bags in supercritical water: Resources transformation and pollutants removal. *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 423. P. 127018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127018.
11. **Isa K. M., Snape C. E., Uguna C., Meredith W., Deng H.** Pyrolysis oil upgrading in high conversions using sub-and supercritical water above 400 °C. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 180-188. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.004.

REFERENCES

1. **Canaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C.** Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 152. P. 104569. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104569.
2. **Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.** Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 107. P. 278-285. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.08.004.
3. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. P. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
4. **Liu Y., Bai F., Zhu C.C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.** Upgrading of residual oil in sub-and supercritical water: An experimental study. *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 281-288. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.07.032.
5. **Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.** Heavy oil upgrading at oxidation of activated carbon by supercritical water-oxygen fluid. *J. Supercrit. Fluids*. 2017. V. 126. P. 55-64. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.02.016.
6. **Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Leontev A.Yu., Babayev E.R., Movsumzade E.M.** Study of composition of high-viscous heavy oils by method of nuclear magnetic resonant spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 1. P. 52-58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
7. **Peshnev B.V., Nikolaev A.I., Nikishin D.V., Alkhamedi M.Kh.I.** Prospects of using the cavitation phenomenon in oil refining. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 110-116 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6760.
8. **Wang, T., Xu J., Liu X., He M.** Co-gasification of waste lignin and plastics in supercritical liquids: Comparison of water and carbon dioxide. *J. CO₂ Utilization*. 2022. V. 66. P. 102248. DOI: 10.1016/j.jcou.2022.102248.
9. **Sharan P., Thengane S.K., Yoon T.J., Lewis J.C., Singh R., Currier R.P., Findikoglu A.T.** A novel approach for produced water treatment: Supercritical water oxidation and desalination. *Desalination*. 2022. V. 532. P. 115716. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115716.
10. **Song Z., Xiu F. R., Qi Y.** Degradation and partial oxidation of waste plastic express packaging bags in supercritical water: Resources transformation and pollutants removal. *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 423. P. 127018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127018.
11. **Isa K. M., Snape C. E., Uguna C., Meredith W., Deng H.** Pyrolysis oil upgrading in high conversions using sub-and supercritical water above 400 °C. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 180-188. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.004.

12. **Yu J., Jiang C., Guan Q., Gu J., Ning P., Miao R., Zhang J.** Conversion of low-grade coals in sub-and supercritical water: A review. *Fuel*. 2018. V. 217. P. 275-284. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.113.
13. **Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N.** Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2010. V. 55. N 1. P. 217-222. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.08.009.
14. **Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.** Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process. *Fuel*. 2020. V. 278. P. 118331. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118331.
15. **Xin S.M., Liu Q.K., Wang K., Chen Y., Yuan P.Q., Cheng Z. M., Yuan W.K.** Solvation of asphaltenes in supercritical water: A molecular dynamics study. *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 146. P. 115-125. DOI: 10.1016/j.ces.2016.02.032.
16. **Liu Q. K., Xu Y., Tan X. C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.** Pyrolysis of asphaltenes in subcritical and supercritical water: influence of H-donation from hydrocarbon surroundings. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 4. P. 3620-3628. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03135.
17. **Morimoto M., Sato S., Takanohashi T.** Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 68. P. 113-116. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.04.017.
18. **Поletaева О.Ю., Колчина Г.Ю., Леонтьев А.Ю., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М., Хасанов И.И.** Геометрическое и электронное строение компонентов тяжелых высоковязких нефтей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 40-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.6022.
19. **Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.** The products of heavy sulfur-rich oil conversion in a counter supercritical water flow and their desulfurization by ZnO nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 111. P. 121-128. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.020.
20. **Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.** Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide nanocatalyst. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 110. P. 75-82. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.12.014.
21. **Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A.** Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*. 2022. V. 12. N 10. P. 1154. DOI: org/10.3390/catal12101154.
22. **Golmohammadi M., Ahmadi S.J., Towfighi J.** Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 113. P. 136-143. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.03.023.
23. **Sato T., Trung P.H., Tomita T., Itoh N.** Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water. *Fuel*. 2012. V. 95. P. 347-351. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.016.
24. **Kopytov M.A., Golovko A.K.** Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. P. 39-47. DOI: 10.1134/S0965544116090139.
25. **Nal'gieva K.V., Kopytov M.A.** Study of the thermolysis products of asphaltenes from the vacuum residue of Usinskoe oil produced in supercritical water. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. N 2. P. 116-122. DOI: 10.3103/S0361521922020070.
26. **Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К.** Крекинг гудрона в присутствии наноразмерного порошка карбида вольфрама и нихрома. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2018. Т. 26. № 4. С. 427-434. DOI: 10.15372/KhUR20180410.
12. **Yu J., Jiang C., Guan Q., Gu J., Ning P., Miao R., Zhang J.** Conversion of low-grade coals in sub-and supercritical water: A review. *Fuel*. 2018. V. 217. P. 275-284. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.113.
13. **Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N.** Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2010. V. 55. N 1. P. 217-222. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.08.009.
14. **Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.** Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process. *Fuel*. 2020. V. 278. P. 118331. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118331.
15. **Xin S.M., Liu Q.K., Wang K., Chen Y., Yuan P.Q., Cheng Z. M., Yuan W.K.** Solvation of asphaltenes in supercritical water: A molecular dynamics study. *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 146. P. 115-125. DOI: 10.1016/j.ces.2016.02.032.
16. **Liu Q. K., Xu Y., Tan X. C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K.** Pyrolysis of asphaltenes in subcritical and supercritical water: influence of H-donation from hydrocarbon surroundings. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 4. P. 3620-3628. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03135.
17. **Morimoto M., Sato S., Takanohashi T.** Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 68. P. 113-116. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.04.017.
18. **Poletaeva O.Y., Leontev A.Y., Kolchina G.Y., Babayev E.R., Movsumzade E.M., Khasanov I.I.** Geometric and electronic structure of heavy highly viscous oil components. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 9. P. 40-45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.6022.
19. **Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.** The products of heavy sulfur-rich oil conversion in a counter supercritical water flow and their desulfurization by ZnO nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 111. P. 121-128. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.020.
20. **Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.** Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide nanocatalyst. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 110. P. 75-82. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.12.014.
21. **Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A.** Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*. 2022. V. 12. N 10. P. 1154. DOI: org/10.3390/catal12101154.
22. **Golmohammadi M., Ahmadi S.J., Towfighi J.** Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids*. 2016. V. 113. P. 136-143. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.03.023.
23. **Sato T., Trung P.H., Tomita T., Itoh N.** Effect of water density and air pressure on partial oxidation of bitumen in supercritical water. *Fuel*. 2012. V. 95. P. 347-351. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.016.
24. **Kopytov M.A., Golovko A.K.** Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. P. 39-47. DOI: 10.1134/S0965544116090139.
25. **Nal'gieva K.V., Kopytov M.A.** Study of the thermolysis products of asphaltenes from the vacuum residue of Usinskoe oil produced in supercritical water. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. N 2. P. 116-122. DOI: 10.3103/S0361521922020070.
26. **Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K.** Cracking of tar in the presence of nanoscale product of tungsten carbide and nichrome. *Khimiya Interesakh Ustoyichivogo Razvitiya* 2018. V. 26. N 4. P. 427-434 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20180410.

Поступила в редакцию (Received) 07.07.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 28.08.2023