

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА ТВЕРДЫЕ КОКСОПОДОБНЫЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА

Х.В. Налгиева, М.А. Копытов

Хава Висангиреевна Налгиева (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

Одно из возможных применений сверхкритической воды – это конверсия тяжелого углеводородного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов. Использование сверхкритической воды позволяет снизить выход коксоподобных продуктов и увеличить выход светлых фракций. В данной работе проведен сравнительный анализ процессов крекинга нефтяного остатка, асфальтенов и смол, выделенных из него, в среде сверхкритической воды и без воды. Эксперименты были проведены в автоклаве при температуре 450 °C и давлении до 47 МПа. Продолжительность крекинга – 60 мин. Крекинг в среде сверхкритической воды нефтяного остатка, а также его отдельных компонентов – смол и асфальтенов показал положительное влияние на конверсию, во всех экспериментах снизился выход твердых продуктов и увеличился выход мальтенов. Твердые коксоподобные образцы были исследованы методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа изучено влияние сверхкритической воды на параметры макроструктуры, было определено, что проведение крекинга с водой влияет на увеличение расстояния между насыщенными фрагментами молекул (dr), в структуре твердых продуктов крекинга в сравнении с продуктами, полученными без воды. С помощью сканирующей электронной микроскопии охарактеризована поверхность частиц нерастворимых продуктов крекинга, полученные в среде сверхкритической воды твердые продукты, имеют пористую поверхность. По данным термического анализа показано, что твердые продукты, полученные при крекинге в среде воды, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим остатком при конечной температуре.

Ключевые слова: смолы, асфальтены нефтяной остаток, сверхкритическая вода, крекинг, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия

STUDY OF THE EFFECT OF SUPERCRITICAL WATER ON SOLID PRODUCTS OBTAINED AFTER CRACKING

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 of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

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

One of the possible applications of supercritical water is the conversion of heavy hydrocarbon feedstocks with a high content of resins and asphaltenes. The use of supercritical water makes it possible to reduce the yield of solid products and increase the yield of light fractions. In this work, a comparative analysis of the cracking processes of petroleum residue, asphaltenes and resins isolated from it was carried out in an environment of supercritical water and without water. The experiments were carried out in an autoclave at a temperature of 450 °C and a pressure of up to 47 MPa.

Cracking duration – 60 min. Cracking of petroleum residue, as well as its individual components – resins and asphaltenes, in a supercritical water environment – showed a positive effect on conversion; in all experiments, the yield of solid products decreased and the yield of maltenes increased. Solid products were studied using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Using X-ray diffraction analysis, the influence of supercritical water on the parameters of the macrostructure was studied. It was determined that cracking with water affects the increase in the distance between saturated fragments of molecules (d_r) in the structure of solid cracking products in comparison with products obtained without water. Using scanning electron microscopy, the surface of particles of insoluble cracking products was characterized. Solid products obtained in a supercritical water environment have a porous surface. According to thermal analysis data, it is shown that solid products obtained by cracking in water are characterized by more intense dynamics of sample weight loss and a smaller residue at the final temperature.

Keywords: resins, asphaltenes, petroleum residue, supercritical water, cracking, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy

Для цитирования:

Нальгиева Х.В., Копытов М.А. Исследование влияния сверхкритической воды на твердые коксоподобные продукты, полученные в процессе крекинга. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 113–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.14t.

For citation:

Nalgieva Kh.V., Kopytov M.A. Study of the effect of supercritical water on solid products obtained after cracking. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 113–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.14t.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом потребления ископаемого топлива в последние годы много усилий было сосредоточено на расширении сырьевой базы за счет переработки тяжелого углеводородного сырья. На нефтеперерабатывающих заводах имеются значительные количества атмосферных остатков и остатков вакуумной перегонки, которые можно перерабатывать в ценное углеводородное сырье [1–4]. Традиционные подходы по повышению качества тяжелого нефтяного сырья можно разделить на два типа: процессы, основанные на снижении содержания углерода в сырье (процессы крекинга, где часть углерода удаляется в виде коксоподобных продуктов) и процессы, основанные на использовании водорода (процессы гидрирования). Но эти подходы не лишены недостатков, поэтому ведется поиск лучших и более выгодных методов переработки. Возможной альтернативой в получении облагороженных продуктов являются процессы, основанные на термических превращениях сырья в присутствии воды [5–8].

Интерес к сверхкритической воде значительно возрос за последние десятилетия, т.к. особое внимание уделено решению одной из самых важных современных проблем – загрязнение окружающей среды [9–11]. Вода является экологически чистым и доступным растворителем. Физико-химические свойства сверхкритической воды

сильно отличаются от свойств пара или жидкой воды [12–15]. Уникальные свойства сверхкритической воды (СКВ): низкая вязкость и диэлектрическая проницаемость, высокая плотность и т.д. помогают достичь более высокой глубины превращения сырья по сравнению с акватермализмом в субкритической воде [16–20]. В данной работе были изучены твердые коксоподобные продукты, полученные при крекинге нефтяного остатка, смол и асфальтенов в среде сверхкритической воды. Данный выбор исходных объектов обусловлен тем, что наличие асфальтово-смолистых компонентов с характерным для них высоким содержанием серы, азота, кислорода и металлов в совокупности с низким содержанием светлых фракций препятствует переработке тяжелого нефтяного сырья и, как общеизвестно, является причиной быстрого отравления катализаторов.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния сверхкритической воды на характеристики твердых коксоподобных продуктов, полученных при крекинге нефтяного остатка, а также смол и асфальтенов, выделенных из исходного нефтяного остатка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нефтяной остаток (НО) – получен из нефти Усинского месторождения (Республика Коми) на установке АРН-2 по ГОСТ 11011-85 после удаления фракций (НК-350 °С). Содержание смол в

нефтяном остатке составляло – 37,0 % мас., масел – 54,5 и асфальтенов – 8,5 % мас., подробно характеристики представлены в статье [21].

Осаждение асфальтенов из остатка нефти Усинского месторождения проводили по стандартной методике путем разбавления нефтяного остатка *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40. После разбавления нефтяного остатка образец выдерживали 1 сут. в темном месте, затем выпавший осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном. После удаления мальтенов полученные асфальтены сушили при 60 °С в вакуумной печи в течение 6 ч.

Смолы, используемые в работе, были получены из деасфальтизированного нефтяного остатка, который пропускали сквозь слой активированного силикагеля, загружали полученную смесь силикагеля с мальтенами (масла/смолы) в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью спирт + бензол (1:1) при температурах кипения этих растворителей. Из элюата отгоняли растворитель и сушили при 60 °С в вакуумной печи до постоянства массы полученных смол.

Крекинг проводили в автоклаве объемом 13 см³ из коррозионно-стойкого сплава ХН65МВУ (аналог сплава Hastelloy C276). Продолжительность крекингов составляла 60 мин, температура 450 °С, скорость нагрева до заданной температуры составляла – 16 мин, соотношение смолы: вода, нефтяной остаток: вода и асфальтены: вода составляло 3:75 по массе. Давление измеряли с помощью манометра (ТМЗ), в экспериментах с водой в сверхкритическом состоянии давление в автоклаве достигало 47 МПа. После проведения крекинга и охлаждения реактора выгружали продукты, сначала через кран производили отбор газа, фиксируя его объем и массу. Далее выгружали жидкие и твердые продукты крекинга. Для полного извлечения продуктов автоклав промывали хлороформом, а для удаления остатков воды из продуктов крекинга добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ, твердых коксоподобных продуктов и масел определяли по стандартной методике, аналогичной ASTM D 4124 – 09. Схема разделения продуктов представлена в нашей статье [22].

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых продуктов был выполнен на дифрактометре Discover D8 («Bruker», Германия) в интервале углов 2Θ 8–86 градусов, в монохроматическом CuKβ-излучении.

Идентификацию фаз осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

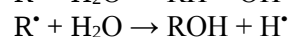
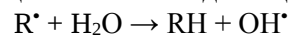
Морфологию твердых продуктов крекинга анализировали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с полевой эмиссией (FEG SEM) Apreo 2 S, микроскоп оснащен внутриколонной системой детектирования Trinity и комбинированной линзой. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН».

Термогравиметрический анализ (ТГА) твердых коксоподобных продуктов проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия). Регистрацию потери массы образцов проводили от 50 до 900 °С при скорости нагрева 10 град/мин в среде аргона, исходная масса образца составляла 100 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вещественный анализ

В табл. 1 представлены результаты вещественного анализа продуктов крекинга исходного нефтяного остатка (НО), а также смол и асфальтенов, выделенных из остатка, выходы продуктов приводили к 100 % мас. При крекинге НО в среде сверхкритической воды (НОСВ) снижается выход твердых коксоподобных и газообразных продуктов, по сравнению с крекингом НО без воды (НОБВ). Это объясняется протеканием двух процессов – деструкцией высокомолекулярных компонентов НО и подавлением процессов поликонденсации макрорадикалов за счет водорода, донором которого является вода. В продуктах НОСВ доля мальтенов увеличивается до 77,1 % мас., что на 18,2 % мас. больше чем в НОБВ. При крекинге без воды кроме деструкции происходят последовательные реакции конденсации, что приводит к образованию компонентов с более высокой молекулярной массой по схеме: углеводороды → смолы → асфальтены → коксоподобные продукты [23]. Проведение крекинга в среде СКВ приводит к подавлению процессов поликонденсации:



При крекинге смол наблюдается такая же тенденция, как и при крекинге нефтяного остатка. При крекинге смол в среде СКВ (СВВ) выход мальтенов составляет 82,5 % мас., что на 19,0 % мас. Больше, чем в продуктах крекинга без воды (СБВ), выход твердых продуктов при этом сокращается с 28,6 до 7,6 % мас. Высокий выход мальтенов (выше, чем в НОСВ) объясняется ролью молекул воды в подавлении процессов коксообразования.

Отличие серии крекингов смол от крекингов НО заключается в увеличении выхода асфальтенов с 3,5 до 6,2 % мас., а выход газообразных продуктов незначительно уменьшился с 4,5 до 3,7 % мас.

Таблица 1

Состав продуктов крекинга нефтяного остатка, смол и асфальтенов
Table 1. Composition of cracking products of petroleum residue, resins and asphaltenes

Образец	Содержание, % мас.			
	газ	мальтены	асфальтены	твердые продукты
НОБВ	13,0	58,9	9,1	19,0
НОСВ	7,1	77,1	2,9	12,9
СБВ	4,5	63,5	3,5	28,6
ССВ	3,7	82,5	6,2	7,6
АБВ	6,0	25,8	1,2	67,0
АСВ	8,1	33,6	5,1	53,1

Примечание: НОБВ–крекинг нефтяного остатка без воды; НОСВ–крекинг нефтяного остатка в среде СКВ; СБВ–крекинг смол без воды; ССВ–крекинг смол в среде СКВ; АБВ–крекинг асфальтенов без воды; АСВ–крекинг асфальтенов в среде СКВ

Note: NOBV–cracking of fuel oil without water; NOSV–cracking of fuel oil in a supercritical water environment; SBV–cracking of resins without water; SSV–cracking of resins in a supercritical water environment; ABV–cracking of asphaltenes without water; ASV–cracking of asphaltenes in SCW

Крекинг асфальтенов без воды (АБВ) приводит к высокому выходу твердых продуктов – 67,0 % мас., в то время как в среде СКВ наблюдается снижение выхода до 53,1 % мас. Высокий выход твердых продуктов при крекинге асфальтенов по сравнению с крекингом НО и смол связан с их более высокой склонностью к конденсации и плохой растворимостью в СКВ в сравнении с мальтенами. При крекинге без воды наблюдается практически полная деструкция асфальтенов до 1,2 % мас. Участие СКВ в процессе крекинга (АСВ) увеличивает содержание асфальтенов в 4 раза, при этом содержание смол остается практически неизменным.

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 1. представлена дифрактограмма твердых продуктов (для примера были взяты твердые продукты, полученные из смол в процессе крекинга без воды). Область $2\Theta = 19$ (γ -полоса) характеризует наличие насыщенных структур, области $2\Theta = 26$ и 44 (002 и 100-полоса) характеризует наличие конденсированных ароматических слоев.

В табл. 2 представлены параметры макроструктуры твердых продуктов крекинга нефтяного остатка и смол, рассчитанных по данным РФА. Расчет параметров проводился с использованием формул, приведенных в работах авторов [24-26],

где d_m – межслоевые расстояния в пачках; d_r – расстояние между насыщенными фрагментами молекул; L_c – средняя толщина пачек; M – среднее количество слоев в пачке; L_a – средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул; N_a – количество ароматических колец в слое.

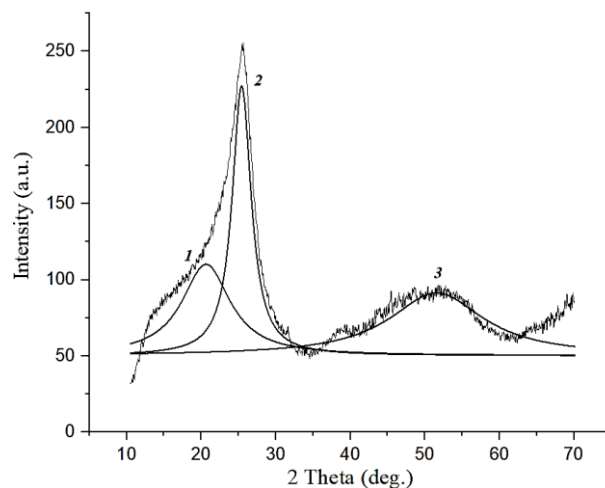


Рис. 1. Дифрактограмма и кривые деконволюции: 1 – γ -полоса; 2 – 002-полоса; 3 – 100-полоса

Fig. 1. X-ray diffraction pattern and deconvolution curves: 1 – γ -band; 2 – 002-band; 3 – 100-band

Среднее количество слоев в пачке (M), как и средняя толщина пачек (L_c) для продуктов крекинга исходного НО (НОСВ) и для смол (ССВ) уменьшается по сравнению с крекингом без воды (НОБВ, СБВ). При крекинге асфальтенов наличие СКВ приводит к увеличению количества слоев в пачке (M) и средней толщины пачек (L_c). Это можно объяснить тем, что асфальтены заметно хуже растворяются и диспергируются в СКВ, чем мальтены, что сказывается на протекании процессов конденсации.

Средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул (L_a), отображающий количество ароматических колец в слое (N_a) для твердых продуктов крекинга асфальтенов и смол, полученных в условиях СКВ (АСВ, ССВ), увеличивается по сравнению с крекингом без воды (АБВ, СБВ). При крекинге НО в СКВ отмечается другая закономерность, наоборот, происходит уменьшение диаметра пачки. Различия в размерах среднего диаметра пачки объясняются составом исходного сырья (в НО содержание смол и асфальтенов составляет около 45 % мас., а масел ~ 55 % мас.), разной растворимостью компонентов и конкурирующими процессами – конденсация с образованием насыщенных циклов и деструкция насыщенных структур.

Из общих тенденций влияния СКВ на характеристики макроструктуры твердых продуктов можно отметить изменение расстояния между алкильными фрагментами молекул (d_r). Расстояние между насыщенными фрагментами в структуре твердых продуктов крекинга, полученных в среде СКВ (НОСВ, ССВ), в сравнении с продуктами, полученными без воды (НОСВ, ССВ), увеличивается, что может быть связано с отрывом алкильных заместителей. Это может указывать на то, что СКВ в условиях крекинга может заметно влиять не только на выход коксоподобных продуктов, но и на их состав.

Таблица 2

Параметры макроструктуры твердых коксоподобных продуктов крекинга

Table 2. Parameters of the macrostructure of solid thermolysis products

Образец	$d_m, \text{\AA}$	$d_r, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	M	$L_a, \text{\AA}$	Na
НОБВ	3,51	5,69	25,97	8,39	31,83	11,94
НОСВ	3,50	5,84	23,92	7,83	23,76	8,91
СБВ	3,50	5,37	26,42	8,54	11,75	4,41
ССВ	3,50	5,94	23,42	7,70	16,45	6,17
АБВ	3,48	5,53	25,72	8,39	16,18	6,07
АСВ	3,48	6,10	27,52	8,90	18,63	6,99

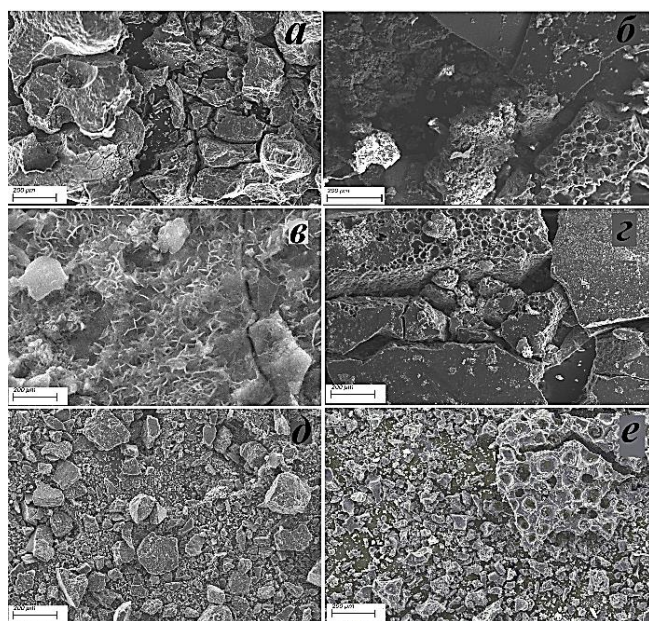


Рис. 2. Электронные микрофотографии твердых продуктов крекинга нефтяного остатка, асфальтенов и смол: а–твердые продукты крекинга смол (СБВ); б–твердые продукты крекинга смол (ССВ); в–твердые продукты крекинга нефтяного остатка (НОБВ); г–твердые продукты крекинга нефтяного остатка (НОСВ); д–твердые продукты крекинга асфальтенов (АБВ); е–твердые продукты крекинга асфальтенов (АСВ)
Fig.2. Electron micrographs of solid products of thermolysis of fuel oil and resins: а– solid products of resin thermolysis (SBV); б– solid products of resin thermolysis (SSV); в– solid products of fuel oil thermolysis (NOBV); г– solid products of fuel oil thermolysis (NOSV); д– solid products of asphaltene cracking (ABV); е– solid products of asphaltene cracking (ASV)

Сканирующая электронная микроскопия

В данном исследовании морфология твердых продуктов была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. рис. 2). На рис. 2 а, в, д наблюдаем частицы неправильной формы с отсутствием пор. После крекинга в среде СКВ твердые продукты приобрели пористую поверхность (см. рис. 2 б, г, е), схожую с поверхностью губчатого кокса. Диаметр пор варьируется от 20 до 50 μm . Пористая структура указывает на протекание реакций с образованием низкомолекулярных продуктов не только на поверхности, но и внутри образовавшихся агрегатов.

Термический анализ

На рис. 3 представлены данные термического анализа. По данным анализа твердые продукты, полученные при крекинге в среде СКВ, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим остатком при конечной температуре. Это может подтверждать наличие большего количества кислородсодержащих групп в твердых продуктах, полученных в среде СКВ, чем без воды, которые активно разрушаются в ходе анализа при температуре выше 400 $^{\circ}\text{C}$.

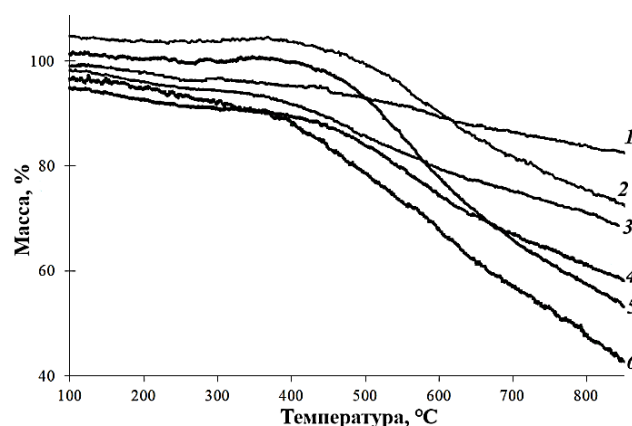


Рис. 3. Термический анализ твердых продуктов крекинга: 1 – АБВ; 2 – НОБВ; 3 – АСВ; 4 – СБВ; 5 – НОСВ; 6 – ССВ
Fig. 3. Thermal analysis of solid cracking products: 1 – ABV; 2 – NOBV; 3 – ASV; 4 – SBV; 5 – NOSV; 6 – SSV

ВЫВОДЫ

Показано, что проведение крекинга в среде сверхкритической воды приводит к заметному сокращению доли твердых коксоподобных продуктов и увеличению доли мальтенов в конечных продуктах. Это объясняется тем, что проведение крекинга в среде сверхкритической воды приводит к подавлению процессов поликонденсации.

По данным рентгеноструктурного анализа, происходит увеличение расстояния между насыщенными фрагментами молекул (d_r) в структуре

твердых продуктов крекинга в сравнении с продуктами, полученными без воды. Это может указывать на то, что вода в условиях крекинга может влиять на деструкцию насыщенных структур, связанных с ароматическим ядром через сернистые и эфирные связи.

По данным термического анализа твердые продукты, полученные при крекинге в среде воды, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим остатком образца при конечной температуре. Это может указывать на наличие кислородсодержащих групп, которые активно разрушаются в ходе анализа при температуре выше 400 °С.

По данным сканирующей электронной микроскопии, полученные в среде сверхкритической воды твердые продукты имеют пористую поверхность диаметр пор от 20 до 50 μm , что может быть связано с образованием низкомолекулярных продуктов не только на поверхности, но и внутри образовавшихся агрегатов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФПМ СО РАН за анализ морфологии твердых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dong Y., Zhao Q., Jin H., Miao Y., Zhang Y., Wang X., Guo L. Hydrogen donation of supercritical water in asphaltenes upgrading by deuterium tracing method. *J. Supercrit. Fluids*. 2024. V. 205. P. 106137. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106137.
2. 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.
3. 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.
4. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мерзигот М.И. Кинетические закономерности образования и деструкции производных тиофена при термообработке продуктов окисления высокосернистого вакуумного газойля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 32-41. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.
5. Свириденко Н.Н. Крекинг тяжелой нефти в среде сверхкритической воды в присутствии наноразмерного порошка оксида железа: превращение асфальтенов и кинетика процесса. *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 3. С. 391-400. DOI: 10.31857/S0028242123030097.
6. 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.
7. 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

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 authors express their gratitude to the staff of the Institute of Strength Physics and Materials science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for the analysis of the morphology of solid products.

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 no conflict of interest warranting disclosure in this article.

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

REFERENCES

1. Dong Y., Zhao Q., Jin H., Miao Y., Zhang Y., Wang X., Guo L. Hydrogen donation of supercritical water in asphaltenes upgrading by deuterium tracing method. *J. Supercrit. Fluids*. 2024. V. 205. P. 106137. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106137.
2. 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.
3. 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.
4. Krivtsov E.B., Goncharov A.V., Sviridenko Yu.A., Merzhigot M.I. Kinetic regularities of formation and destruction of thiophene derivatives during heat treatment of high-sulfur vacuum gas oil oxidation products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 32-41. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.
5. Sviridenko N.N. Cracking of heavy oil in supercritical water in the presence of nanosized iron oxide powder: transformation of asphaltenes and process kinetics. *Neftekhimiya*. 2023. V. 63. N 3. P. 391-400 (in Russian). DOI: 10.31857/S0028242123030097.
6. 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.
7. 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.
8. Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Min R.S. Structural organization of asphaltenes and resins and composition of low polar components of heavy oils. *Energy Fuels*. 2023. V. 37. N 13. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01048.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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
 12. 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.
 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. Djimasbe R., Varfolomeev M.A., Khasanova N.M., Al-Muntaser A.A., Davletshin R.R., Suwaid M.A., Mingazov G.Z. Use of deuterated water to prove its role as hydrogen donor during the hydrothermal upgrading of oil shale at supercritical conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2024.V. 204. P. 106092. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106092.
 15. Dong Y., Zhao Q., Zhou Y., Zheng L., Jin H., Bawaa B., Guo L. Kinetic study of asphaltenes phase separation in supercritical water upgrading of heavy oil. *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 241. P. 107588. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107588.
 16. 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.
 17. Akimov A. S., Sviridenko N.N. Transformation of asphaltenes of vacuum residues in thermal and thermocatalytic processes. *Petrol. Sci. Technol.* 2022. V. 40. P. 980-994. DOI: 10.1080/10916466.2021.2008973.
 18. Елецкий П.М., Соснин Г.А., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Химия*. 2017. Т. 10(4). С. 545-572. DOI: 10.17516/1998-2836-0048.
 19. Caniaz 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.
 20. 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.
 8. Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Min R.S. Structural organization of asphaltenes and resins and composition of low polar components of heavy oils. *Energy Fuels*. 2023. V. 37. N 13. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01048.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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
 12. 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.
 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. Djimasbe R., Varfolomeev M.A., Khasanova N.M., Al-Muntaser A.A., Davletshin R.R., Suwaid M.A., Mingazov G.Z. Use of deuterated water to prove its role as hydrogen donor during the hydrothermal upgrading of oil shale at supercritical conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2024.V. 204. P. 106092. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.106092.
 15. Dong Y., Zhao Q., Zhou Y., Zheng L., Jin H., Bawaa B., Guo L. Kinetic study of asphaltenes phase separation in supercritical water upgrading of heavy oil. *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 241. P. 107588. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107588.
 16. 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.
 17. Akimov A. S., Sviridenko N.N. Transformation of asphaltenes of vacuum residues in thermal and thermocatalytic processes. *Petrol. Sci. Technol.* 2022. V. 40. P. 980-994. DOI: 10.1080/10916466.2021.2008973.
 18. Eletsky P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Upgrading of heavy petroleum feedstock in the presence of water. *Zhurn. Sibir. Fed. Univ. Khim.* 2017. V. 10(4). P. 545-572 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-0048.
 19. Caniaz 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.
 20. 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.

21. **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.
22. **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.
23. **Магарил Р.З.** Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия. 1985. 280 с.
24. **Антипенко В.Р., Гринько А.А.** Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термоллиза смол и асфальтенов Усинской нефти. *Изв. Томск. политех. ун-та.* 2021. Т. 332. № 4. С. 123-131.
25. **AlHumaidan F.S.** Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel.* 2015. V. 150. P. 558-564. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.076.
26. **Антипенко В.Р., Федяева О.Н., Востриков А.А.** Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде. *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 4. С. 547-554. DOI: 10.1134/S0965544121070069.
21. **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.
22. **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.
23. **Magaril R.Z.** Theoretical foundations of chemical processes in oil refining: a textbook for universities. L.: Khimiya. 1985. 280 p. (in Russian).
24. **Antipenko V.R., Grinko A.A.** Macrostructure parameters of insoluble products of thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil. *Izv. Tomsk Polytech. Univ.* 2021. V. 332. N 4. P. 123-131 (in Russian).
25. **AlHumaidan F.S.** Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel.* 2015. V. 150. P. 558-564. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.076.
26. **Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.** Macrostructure parameters of asphaltene nanoaggregates of natural asphaltite and its conversion products in supercritical water. *Nefetekhimiya.* 2021. V. 61. N 4. P. 547-554 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965544121070069.

Поступила в редакцию 01.03.2024

Принята к опубликованию 24.04.2024

Received 01.03.2024

Accepted 24.04.2024