

## КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА: ПРЕВРАЩЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

© 2023 г. Н. Н. Свириденко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия*

<sup>\*</sup>*E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com*

Поступила в редакцию 30 августа 2022 г.

После доработки 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 20 июля 2023 г.

Проведено исследование зависимости состава и структуры продуктов каталитического крекинга в сверхкритической воде (СКВ) тяжелой нефти Ашальчинского месторождения Альметьевского района республики Татарстан в присутствии наноразмерного порошка (НРП) оксида железа(III). Установлено, что крекинг в присутствии 0.01%-ного НРП оксида железа в среде СКВ позволяет увеличить выход светлых фракций более чем на 34 мас. % и снизить содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в 2.1 раза по сравнению с исходной нефтью. Показано, что использование катализатора НРП оксида железа приводит к образованию асфальтенов коксоподобной структуры с низким атомным отношением Н/С (до 0.75). Рассчитаны константы скоростей реакций превращений компонентов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения, протекающих при термическом и каталитическом крекингах.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, наноразмерный порошок, асфальтены, сверхкритическая вода

**DOI:** 10.31857/S0028242123030097, **EDN:** JCFNPD

В связи с постоянно растущим спросом на энергию и истощением запасов легких и средних нефтей, тяжелые нефти привлекают внимание всего мира [1]. По сравнению с легкой нефтью тяжелая характеризуется более высокими вязкостью, плотностью и содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (до 35–45 мас. %). В свою очередь асфальтены в своем составе концентрируют значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырье) и гетероатомов. Таким образом, присутствие данных веществ – одна из основных проблем переработки тяжелых нефтей [2].

Асфальтены представляют собой наиболее сложные компоненты нефти [3]. Это высококонденсированные полиароматические макромолекулы с алициклическими заместителями, связанные между собой алифатическими цепями [4]. В термических процессах они преобразуются в кокс, присутствие которого приводит к дезактивации ката-

лизаторов, закоксовыванию стенок реактора и, как результат, к низкой конверсии сырья [5]. По мере истощения запасов традиционных нефтей с вовлечением в процесс переработки все более тяжелых нефтей со значительным содержанием асфальтенов данные проблемы будут усугубляться [6]. В настоящее время для увеличения конверсии подобного сырья применяют многочисленные технологии, позволяющие избежать существенного коксообразования [7].

Для нивелирования приведенных недостатков термического/каталитического крекинга тяжелого сырья и улучшения качества получаемых дистиллятных фракций целесообразным оказывается использование доноров водорода, наиболее доступным и дешевым из которых является вода [8].

Термические процессы переработки нефтей с использованием воды можно разделить на три типа: акватермолиз; паровой крекинг; крекинг в

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Характеристика	Нефть
Вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	1999.8
Содержание серы, мас. %	4.74
Отношение Н/С	1.52
Массовый состав, %:	
Масла	67.6
Смоли	26.2
Асфальтены	6.2
Фракционный состав, мас. %:	
Н.К.–200°C	4.6
200–360°C	27.9
> 360°C	67.5

сверхкритической воде (СКВ) [9–12]. Свойства СКВ при переработке тяжелой нефти способствуют не только получению ценных продуктов, но и замедлению агрегации вторичных асфальтенов, а также кокса [13, 14]. В результате такого облагораживания тяжелых нефтей образуется более легкая «синтетическая нефть» при низком выходе продуктов уплотнения. При этом в качестве катализаторов чаще всего используют: дисперсные катализаторы; наноразмерные порошки; водорастворимые или нефтерастворимые прекурсоры катализаторов [15–18].

Цель данной работы – изучение зависимости состава продуктов крекинга тяжелой нефти в СКВ в присутствии наноразмерного порошка оксида железа(III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Ашальчинского месторождения Альметьевского района республики Татарстан, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1.

**Крекинг** (термический и каталитический) тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса нефти, загружаемая в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450°C в течение 100 мин. Данные условия, как показано в ранее проделанных работах [19], являются оптимальными.

В качестве катализатора был взят наноразмерный порошок оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) со средним размером частиц 114 нм и удельной поверхностью 6.7 м<sup>2</sup>/г, количество которого варьировали от 0.01 до 0.10 мас. % от массы нефти. Катализатор загружали в реактор с нефтью и водой и для равномерного распределения частиц гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин при частоте 30 ГГц. Количество воды, необходимое для достижения сверхкритических (СК) условий в реакторе, составляло 19 мас. % от количества нефти. Давление в реакторе определяли с помощью мембранного тензодатчика СДВИ-40(60)-14-4-20. Давление в экспериментах составляло 27–29 МПа, а для перехода воды в сверхкритическое состояние необходимо 22 МПа. Для минимизации погрешности в экспериментах каждый опыт проводили 3 раза.

**Определение материального баланса процесса крекинга.** Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после дегазирования. Жидкие продукты удаляли декантацией, после чего дополнительно промывали реактор несколькими порциями хлороформа. Высушенный от растворителя образец взвешивали и фильтровали для разделения жидких и включающих катализатор твердых продуктов крекинга. Отфильтрованные кокс и катализатор взвешивали.

Массы декантированной жидкости и фильтра объединяли и определяли суммарный выход жидких продуктов. За массу «кокса» принимали сумму разницы между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов и массой отфильтрованных твердых продуктов (за вычетом массы катализатора).

**Определение вещественного состава жидких продуктов.** Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40. Далее раствор выдерживали в течение суток для осаждения асфальтенов, после чего фильтровали. Фильтр с полученным осадком помещали в аппарат-экстрактор Сокслета и промывали горячим *n*-гексаном от соосажденных масел и смол, затем хлороформом вымывали асфальтены. После отгонки растворителя асфальтены сушили до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, растворитель отгоняли.

**Таблица 2.** Выход продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти в отсутствие и присутствии НРП оксида железа(III) в условиях СКВ и без нее. Условия процесса: температура 450°C; 100 мин; катализатор – 0.01–0.1 мас. % НРП Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Выход, мас. %	Нефть	Термический крекинг	Каталитический крекинг без СКВ			Каталитический крекинг в СКВ		
			0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.10
Газ	0.0	1.2	3.1	5.6	5.8	2.0	2.2	2.3
Кокс	0.0	2.0	0.6	1.4	3.1	0.3	0.4	0.5
Фракционный состав, мас. %								
Н.К. – 200°C	4.6	7.7	27.0	17.8	10.1	35.1	24.8	20.1
200–360°C	27.9	30.1	39.0	42.2	41.8	31.8	36.0	39.4
>360°C	67.5	59.4	30.3	33.0	39.2	30.8	36.6	37.7
Н.К. – 360°C	32.5	37.8	66.0	60.0	51.9	66.9	60.8	59.5
Вещественный состав, мас. %								
Масла	67.6	70.4	78.1	77.5	78.7	82.6	75.4	75.3
Смолы	26.2	19.0	13.8	11.0	8.5	11.0	18.6	17.7
Асфальтены	6.2	7.4	4.4	4.5	3.9	4.1	3.4	4.2

Содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на предварительно прокаленном силикагеле марки АСК (соотношение 1 : 20) в аппарате Сокслета. Масла смывали горячим *n*-гексаном, смолы – спирт-бензольной смесью (объемное соотношение 1:1). Затем растворители отгоняли и образцы высушивали до постоянной массы.

**Определение фракционного состава жидких продуктов.** Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м×0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия анализа: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки 15°C/мин. Идентификацию углеводородов для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (Н.К. – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C<sub>8</sub>–C<sub>40</sub> (Sigma Aldrich).

**Определение содержания серы.** В жидких образцах определение серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.0007 до 5.0%.

**Структурно-групповой анализ молекул асфальтенов.** Асфальтены, выделенные из тяжелой нефти и жидких продуктов крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на использовании совокупности результатов определения их элементного состава, молекулярных масс и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР) [20].

Элементный состав асфальтенов устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе «Крион». Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1%-ной концентрации смол и асфальтенов с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа; внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния катализатора на состав продуктов крекинга Ашальчинской нефти были проведены эксперименты с использованием различного количества НРП Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно данным фракционного состава максимальному выходу светлых фракций (27 мас. % бензиновых и 39 мас. % дизельных) способствует использование 0.01 мас. % НРП Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). С увеличением количества катализатора реакции крекинга де-

струкция компонентов нефти с образованием газа и конденсация с образованием кокса – ускоряются. Так, выход светлых фракций при крекинге нефти с 0.10 мас. % оксида железа(III) составил 51.9 мас. %; при этом содержание остаточных фракций, выкипающих при температуре свыше 360°C, максимально среди всех каталитических экспериментов (39.2 мас. %).

Стоит отметить, что использование железа способствует деструкции смол и асфальтенов – содержание данных веществ снижается в 1.4–3 и 1.4–1.8 раз, соответственно, по сравнению с исходной нефтью. При этом выход масел практически не изменяется и составляет  $\approx 78.0$  мас. %. Полученный результат указывает на то, что при использовании НРП оксида железа дополнительный выход светлых фракций обусловлен преимущественно деструкцией смол и асфальтенов. Совокупные данные о выходе побочных продуктов, бензиновых и дизельных фракций, а также глубине деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов указывают на то, что оптимальное количество НРП железа составляет 0.01 мас. %.

Использование СКВ в процессе каталитического крекинга нефти в присутствии НРП  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует замедлению образования побочных продуктов (газа и кокса) – их суммарное содержание снижается в 1.6–3.2 раза по сравнению с каталитическим крекингом без СКВ, что согласуется с другими работами [21, 22]. Наибольшая глубина деструкции смолисто-асфальтеновых веществ наблюдается в эксперименте с использованием установленного ранее оптимального количества катализатора (0.01 мас. %) и составляет 17.3 мас. % (сумма снижения содержания смол и асфальтенов по сравнению с исходным сырьем). Соответственно, в указанной точке максимальным оказывается выход масел (82.6 мас. %), из которых 66.9 мас. % представлены компонентами целевых фракций, выкипающих до 360°C. Соотношение бензиновых фракций к дизельным при этом увеличивается с 0.7 без СКВ до 1.1 в ее присутствии. Вероятно, такие результаты обусловлены протеканием реакций гидрирования образующихся при крекинге радикалов [22]. Увеличение количества НРП приводит к снижению глубины деструкции САВ нефти в 1.5 раза.

Для установления основных направлений деструкции асфальтенов и влияния на данный про-

цесс присутствия НРП  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и СКВ был выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга (табл. 3). Согласно полученным данным, усредненная молекула асфальтенов исходной нефти имеет молекулярную массу 1285 а.е.м. и состоит из трех блоков, содержащих суммарно 16.9 колец – 11.4 ароматических и 5.5 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет 1.11. При этом на каждую усредненную молекулу приходится по 3 атома кислорода, 4 атома серы и 2 – азота.

При крекинге нефти без катализатора увеличиваются молекулярная масса усредненных молекул асфальтенов (с 1285 до 1390 а.е.м.) и общее число колец в них (на 1.4). Уменьшаются число блоков (с 2.9 до 2.5) и средняя длина алкильных заместителей (с 3.65 до 3.31). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах снижается с 18.4 до 16.2 атомов. Указанные структурные изменения обусловлены протеканием реакций деалкилирования и ароматизации.

Крекинг нефти с 0.01 мас. % порошка оксида железа приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов с 1285 до 781 а.е.м. и количества блоков, приходящихся на одну усредненную молекулу, с 2.9 до 1.1. Также снижаются атомное отношение Н/С (с 1.11 до 0.73), общее количество колец (на 2.1) и число атомов углерода в алифатических фрагментах (с 18.4 до 5.5). Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что ядро усредненной молекулы асфальтенов составляют ароматические кольца, тогда как нафтеновые циклы расположены по периферии.

При каталитическом крекинге нефти в СКВ в асфальтенах наблюдается увеличение атомного отношения Н/С с 0.73 до 0.75. За счет замедления реакций деалкилирования в асфальтенах возрастает средняя длина алкильных заместителей с 2.57 до 2.69 и количества атомов углерода в алифатических фрагментах с 5.5 до 6.3. Помимо этого, стоит отметить снижение числа атомов серы в молекулах в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , как в среде СКВ, так и без, что обусловлено разрывом связей С–S [23, 24].

Далее нами были рассчитаны константы скорости реакций превращения компонентов Ашальчинской нефти согласно формализованной схеме, представленной на рис. 1 [20]. Известно, что при крекинге тяжелого нефтяного сырья протекает

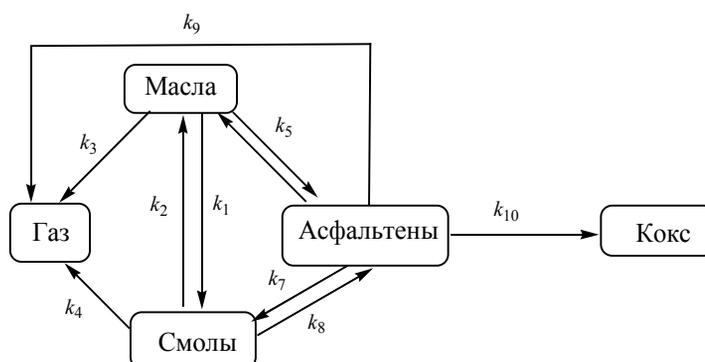
**Таблица 3.** Структурно-групповые параметры асфальтенов тяжелой нефти и продуктов термического и каталитического крекинга

Параметр	Асфальтены, %			
	исходная нефть	после термического крекинга	крекинг + 0.01 мас. % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			без СКВ	в СКВ
ММ, а.е.м	1285	1390	781	721
H/C	1.11	1.07	0.73	0.75
Число атомов в усредненной молекуле				
H	92.5	97.3	37.6	35.2
C	83.6	90.9	51.9	47.0
N	1.5	1.6	0.9	0.8
S	3.9	3.0	1.2	1.0
O	2.8	5.2	4.3	5.0
Число колец				
K <sub>o</sub>	16.9	18.3	14.8	13.5
K <sub>a</sub>	11.4	12.1	12.2	11.0
K <sub>n</sub>	5.5	6.2	2.6	2.5
m <sub>a</sub>	2.9	2.5	1.1	1.0
f <sub>a</sub>	51.3	55.0	74.3	72.1
σ	0.50	0.44	0.32	0.35
n	3.65	3.31	2.57	2.69
Число атомов углерода разного типа в усредненной молекуле				
C <sub>a</sub>	42.9	50.0	38.5	38.6
C <sub>n</sub>	22.3	24.7	7.8	6.8
C <sub>п</sub>	18.4	16.2	5.5	6.3

ММ – молекулярная масса, C<sub>a</sub> – в ароматических и C<sub>n</sub> – в нафтеновых кольцах, C<sub>п</sub> – в алифатических фрагментах. Число колец: K<sub>o</sub> – общее, K<sub>a</sub> – ароматических, K<sub>n</sub> – насыщенных. Доля атомов углерода f<sub>a</sub> – в ароматических. σ<sub>a</sub> – степень замещенности ароматических ядер, m<sub>a</sub> – число блоков в молекуле, n – средняя длина алкильных заместителей.

большое количество параллельно идущих радикально-цепных реакций распада и конденсации его компонентов [25, 26]. Используемая в работе схема включает реакции, приводящие к образованию основных продуктов крекинга – газа, жидких продуктов (масел, смол и асфальтенов), кокса.

Константы  $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8$  и  $k_9$  характеризуют скорости реакций крекинга масел, смол и асфальтенов, приводящих к накоплению в составе продуктов соединений с меньшей молекулярной массой, а константы  $k_1, k_5, k_7, k_{10}$  – скорости реакций конденсации, приводящие в конечном итоге к обра-

**Рис. 1.** Формализованный механизм термических превращений компонентов нефти.

**Таблица 4.** Константы скоростей реакций термического и каталитического крекинга тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Константы скоростей реакций (мин <sup>-1</sup> ×10 <sup>-4</sup> )	Термический крекинг	Крекинг +НРП Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Крекинг +НРП Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в СКВ
$k_1$	11.0	130.0	110.0
$k_2$	55.0	760.0	850.0
$k_3$	1.0	3.5	2.2
$k_4$	1.4	1.8	1.2
$k_5$	2.4	3.0	2.0
$k_6$	1.3	3.8	5.0
$k_7$	5.5	0.9	3.0
$k_8$	2.0	66.0	72.0
$k_9$	0.5	3.2	1.7
$k_{10}$	25.0	12.0	6.0

зованию кокса. Расчет констант проводили на основании экспериментальных данных при различных продолжительностях процессов от 20 до 120 мин, полученных при различных продолжительностях процесса, методом прямого поиска для решения обратной задачи с помощью программы, прописанной в Pascal ABC [20], где подбирались константы скорости реакции для получения концентраций компонентов (полученных экспериментально) в зависимости от продолжительности процесса.

Полученные значения констант скоростей (табл. 4) свидетельствуют о том, что при любом крекинге нефти достаточно быстро протекают реакции  $k_2$ ,  $k_{10}$  и  $k_1$ . При этом относительно низкими значениями характеризуются следующие константы скоростей реакций: образование газа из масел, смол и асфальтенов ( $k_3$ ,  $k_4$  и  $k_9$ , соответственно), образование и деструкция асфальтенов ( $k_5$ – $k_8$ ).

Использование оптимального количества НРП железа при крекинге Ашальчинской нефти приводит к увеличению констант скоростей следующих реакций: образования масел из смол ( $k_2$ ) и обратной реакции ( $k_1$ ), газа из смол ( $k_4$ ), масел ( $k_3$ ) и асфальтенов ( $k_9$ ), а также деструкции асфальтенов с образованием смол ( $k_8$ ). Соответственно; замедляются реакции конденсации – смол в асфальтены ( $k_7$ ) и далее – асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ). Вероятно, это объясняется адсорбцией асфальтенов на поверхности НРП и дальнейшей их деструкцией по связям С–С, С–О и С–S с образованием низкомолекулярных компонентов.

В среде СКВ значения констант скоростей реакций образования побочных продуктов ( $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_9$  и  $k_{10}$ ) снижаются, в то время как константы  $k_2$  (деструкция смол с образованием масел) и  $k_8$  (деструкция асфальтенов с образованием смол) увеличиваются (по сравнению с крекингом и каталитическим крекингом без СКВ). При этом в СКВ наблюдается ускорение деструкции асфальтенов с образованием масел ( $k_6$ ) и смол ( $k_8$ ). Вероятно, радикалы, образующиеся в процессе крекинга в СКВ, при разрыве связей С–S, С–О и С–С взаимодействуют с водородом, образовавшимся при диссоциации воды на поверхности частиц НРП оксида железа [27, 28]. Соответственно, асфальтены и смолы разрушаются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а не конденсируются до кокса как при термическом крекинге.

На рис. 2 показаны сравнения экспериментальных и расчетных данных изменения содержания компонентов тяжелой нефти в исследуемых термических процессах. Видно, что экспериментальные данные по содержанию асфальтенов, газообразных продуктов и кокса хорошо коррелируют с расчетными данными для всех трех экспериментов. Полученные данные по содержанию смол и масел в продуктах термического крекинга нефти также хорошо сходятся с расчетными значениями, величина аппроксимации ( $R^2$ ) 0.9478 для масел и 0.9921 для смол. В тоже время для процессов с катализатором в среде СКВ и без, наблюдаются несколько меньшие значения  $R^2$  по сравнению с расчетными

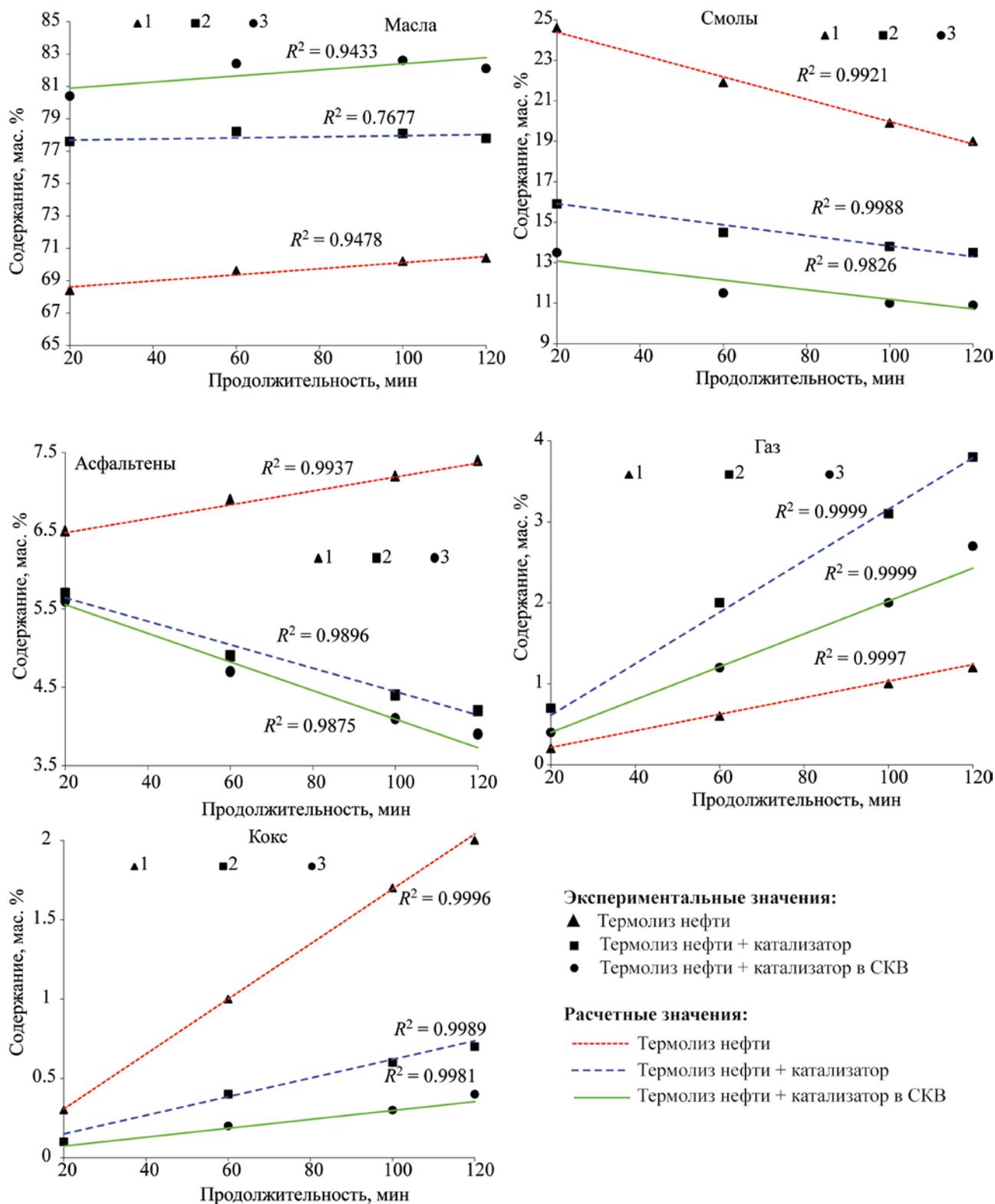


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений изменения содержания компонентов тяжелой нефти в различных процессах термолиза: 1 – термолиз нефти; 2 – термолиз нефти с катализатором; 3 – термолиз нефти в среде СКВ с катализатором.

результатами на 0.1231 и 0.0382 соответственно. В случае экспериментального содержания масел в продуктах крекинга нефти с катализатором (линия 2) наблюдается наибольшее отклонение значения величины аппроксимации, составляющее 0.7677. Что, в первую очередь, вероятно обусловлено ускорением образования смол и асфальтенов за счет масел.

На основании литературных данных и результатов, полученных в представленной работе, можно предположить, что при крекинге тяжелой нефти на поверхности оксида железа(III) в среде СКВ протекает ряд следующих превращений. Водород, полученный при диссоциации воды на поверхности НРП  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взаимодействует с образующимися при крекинге радикалами, что приводит к замедлению реакций конденсации и, следовательно, снижению выхода конечного продукта – кокса [28]. Еще одним источником водорода является реакция между образовавшимся в процессе крекинга оксидом углерода(II) и водой. Одновременно углеводороды, находящиеся на поверхности катализатора, могут взаимодействовать с кислородом решетки оксида железа, образуя кетоны и альдегиды;  $\text{Fe(III)}$  при этом восстанавливается до двухвалентного состояния ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ). Кроме того, может протекать и обратная реакция – окисление железа проридированной на поверхности катализатора воды ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), как описано в работе [29].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость различного количества катализатора, а также присутствия сверхкритической воды на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти. Показано, что совокупное использование оптимального количества НРП (0.01 мас. %) и СКВ позволяет за счет более глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых веществ увеличить выход светлых фракций.

Установлены структурные изменения средних молекул асфальтенов при крекинге тяжелой нефти в присутствии НРП железа, а также при крекинге с НРП в среде СКВ. Показано, что усредненные молекулы асфальтенов, полученных при крекинге с НРП, становятся одноблочными и состоят из ароматического ядра окруженного нафтеновыми кольцами с этильными и пропиленными заместите-

лями. Присутствие в системе СКВ существенно влияет на структуру данных компонентов не оказывает.

Определены константы скоростей реакции термических превращений нефти в присутствии НРП оксида железа и СКВ. Использование этого оксида приводит к увеличению констант скоростей реакций крекинга компонентов нефти ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_6$  и  $k_8$ ), замедляя реакции конденсации по маршруту смолы  $\rightarrow$  асфальтены  $\rightarrow$  кокс. В среде СКВ за счет частичного гидрирования образующихся продуктов данные закономерности сохраняются, однако, протекают с большей скоростью.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0005).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caniaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C.* Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2019. V. 152. I. 104569. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569>
2. *Yakubov M., Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Tazeev D., Mironov N., Milordov D.A* Comparative analysis of vanadyl porphyrins isolated from resins of heavy oils with high and low vanadium content // *Processes*. 2021. V. 9. I. 2235. <https://doi.org/10.3390/pr9122235>
3. *Antipenko V.R., Grinko A.A.* Parameters of macrostructure of insoluble products obtained by thermolysis of resins and asphaltenes of the Usinskaya oil // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2021. V. 332. P. 123–131. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/04/3155>
4. *Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K.* Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120°C //

- J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. V. 12. P. 101–117. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110>
5. Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C. Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process // *Catalysis Communications*. 2016. V. 74. P. 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.11.008>
  6. Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A. Study of the thermolysis products of asphaltenes from the vacuum residue of Usinskoe oil produced in supercritical water // *Solid Fuel Chemistry*. 2022. V. 56. P. 116–122. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070>
  7. Hosseinpour M., Soltani M., Noofeli A., Nathwani J. An Optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // *Fuel*. 2020. V. 271. I. 117618. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618>
  8. Eletskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Heavy oil upgrading in the presence of water // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2017. V. 10. № 4. P. 545–572. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0048>
  9. Eletskii P.M., Mironenko O.O., Kukushkin R.G., Sosnin G.A., Yakovlev V.A. Catalytic steam cracking of heavy oil feedstocks: a review // *Catalysis in Industry*. 2018. V. 10. № 3. P. 185–201. <https://doi.org/10.1134/S2070050418030042>
  10. Chao K., Chen Y., Li J., Zhang X., Dong B. Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper // *Fuel Processing Technology*. 2012. V. 104. P. 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010>
  11. Sosnin G.A., Zaikina O.O., Eletskii P.M., Yakovlev V.A. Catalytic steam cracking of vacuum residue in presence of dispersed catalysts based on Mo, Ni, Fe, Co, Al metals // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2018. V. 329. № 12. P. 145–154. <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/12/30>
  12. Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I. Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst // *Catalysts*. 2022. V. 12. I. 1154. <https://doi.org/10.3390/catal12101154>
  13. Vilcaez J., Watanabe M., Watanabe N., Kishita A., Adschiri T. Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation // *Fuel*. 2012. V. 102. P. 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.024>
  14. Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
  15. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: some aspects of *in situ* transformation of catalyst precursor // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
  16. Chen Q., Liu Y., Zhao J. Intensified viscosity reduction of heavy oil by using reservoir minerals and chemical agents in aquathermolysis // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 236–238. P. 839–843. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.839>
  17. Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A.A., Abdaljalil N.I., Djimasbe R., Rodionov N.O., Zinnatullin A., Vagizov F.G. Using the oil-soluble copper-based catalysts with different organic ligands for in-situ catalytic upgrading of heavy oil // *Fuel*. 2022. V. 312. I. 122914. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122914>
  18. Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Romanov G.V., Tumanyan B.P., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanova A.I., Vakhin A.V. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and non-catalytic aquathermolysis // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014. V. 50. P. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
  19. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // *Изв. Томского политехнического ун-та*. 2013. Т. 323. № 3. С. 37–42.
  20. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125 [Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petrol. Chemistry*. 2010. V. 50. P. 106–113. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].
  21. Fedyayeva 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. of Supercritical Fluids*. 2016. V. 111. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.01.020>
  22. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E. The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles for *in situ* catalytic upgrading heavy oil with formic acid. isotopic study // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 230. P. 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.030>
  23. Chen Y., Wang K., Yang J.-Y., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Dealkylation of aromatics in subcritical and supercritical water: involvement of carbonium mechanism // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

2016. V. 55. P. 9578–9585. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02323>
24. Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical alcohols – a tool to change H/C ratio and remove S- and N-atoms from refined products // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.066>
25. Esfahani F.T., Ehsni M.R., Ivakpour J. A kinetic model for delayed coking process of Iranian vacuum residues // *Petrol. Science and Technology*. 2019. V. 37. № 19. P. 2049–2057. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1482323>
26. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентнов высокосернистого гудрона // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119> [Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue. // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 358–364. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>].
27. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwai, M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: deuterium tracing study // *Fuel*. 2021. V. 283. I. 118957. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
28. Sviridenko N.N., Akimov A.S. Structural changes of asphaltenes during cracking in supercritical water in the presence of disperse catalysts // *J. of Supercritical Fluids*. 2023. V. 192. I. 105784. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105784>
29. 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. of Supercritical Fluids*. 2016. V. 110. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.014>