

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2020 13(1): 78-88

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0163

УДК 665.61:66.021.4

The Effect of Pre-Ozonation of Natural Bitumen on the Rate of Cracking Reactions

Nikita N. Sviridenko* and Anatoly K. Golovko

*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 12.04.2019, received in revised form 26.11.2019, accepted 17.01.2020

Abstract. The effect of bitumen ozone-oxygen mixture pretreatment followed by cracking on thermolysis processes was investigated. Pretreatment of natural bitumen allowed to intensify the process of destruction of high-molecular components of raw materials, the content of which decreased by 8–15% wt. In the resulting liquid cracking products, oils predominate from 70 to 80% wt. Based on the formalized model of the thermal transformation of high-molecular components of the raw material, the rate constants of the bitumen thermolysis reactions (k) and the effect of pretreatment of the ozone-oxygen bitumen mixture on the cracking reactions are calculated.

Keywords: natural bitumen, ozone, cracking, resins, asphaltenes.

Citation: Sviridenko N.N., Golovko A.K. The effect of pre-ozonation of natural bitumen on the rate of cracking reactions, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(1), 78-88. DOI: 10.17516/1998-2836-0163

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: dark_elf26@mail.ru

Влияние предварительной обработки озонем природных битумов на скорость протекающих реакций крекинга

Н.Н. Свириденко, А.К. Головко

Институт химии нефти СО РАН

Российская Федерация, Томск

Аннотация. Исследован крекинг предварительно обработанных озонем природных битумов в различных условиях. Предварительная обработка природных битумов позволила интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов сырья, содержание которых уменьшилось на 8–15 % мас. В полученных жидких продуктах крекинга преобладают масла от 70 до 80 % мас. На основании формализованной модели термического превращения высокомолекулярных компонентов сырья рассчитаны константы скоростей реакций термолитического крекинга битумов (k) и определено влияние предварительной обработки озон-кислородной смеси битумов на протекающие реакции крекинга.

Ключевые слова: природный битум, озон, крекинг, смолы, асфальтены.

Цитирование: Свириденко, Н.Н. Влияние предварительной обработки озонем природных битумов на скорость протекающих реакций крекинга / Н.Н. Свириденко, А.К. Головко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(1). С. 78-88. DOI: 10.17516/1998-2836-0163

Введение

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд т [1]. Большими запасами природных битумов располагает Канада и Венесуэла, значительные запасы также имеет Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. По разным оценкам на территории Российской Федерации сосредоточено от 30 до 75 млрд т тяжелой нефти и природных битумов [1]. В настоящее время тяжелые нефти и битумы, как правило, первоначально подвергаются преобразованию в «синтетические» нефти, которые затем могут быть использованы для производства светлых нефтепродуктов, а также промышленных химических веществ [2]. Одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, является высокое содержание в его составе высокомолекулярных гетеросодержащих соединений – асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [3-6].

Для создания эффективных способов переработки тяжелых нефтей и природных битумов, а также дальнейшего использования полученных продуктов необходимы знания о влиянии температуры и природы катализаторов на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов [7-10]. Эти данные важны для более глубокого понимания измене-

ний, которые происходят в смолах и асфальтенах в процессах термического и каталитического крекинга, выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов переработки тяжелого углеводородного сырья нефтеперерабатывающими предприятиями [11-13].

Предполагалось, что протекающее в ходе предварительного озонирования раскрытие кольца многоядерных ароматических соединений битума в совокупности с последующим крекингом приведет к получению продуктов с более низкой молекулярной массой и улучшенной текучестью [14, 15]. В работе [16] было показано, что предварительная обработка озонем выделенных из нефти асфальтенов способствует высокой их конверсии. Также было обнаружено снижение содержания ароматических соединений и их средней молекулярной массы после озонирования в сочетании с радиацией [17] или термическим крекингом тяжелой нефти [18, 19]. Известно, что озон активно взаимодействует с гетероорганическими соединениями сырья, это отражено в работах [20, 21]. Показано, что предварительно обработка озонем способствует удалению серы из сырья. Однако изменение направленности протекающих реакций крекинга предварительно обработанных озонем тяжелых нефтяных объектов изучено недостаточно.

Целью данной работы являлось изучение влияния предварительной обработки озон-кислородной смесью природных битумов с последующим крекингом на изменение направленности протекающих реакций, а также их скорости.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны битумы кармальского (КБ) и ашальчинского (АБ) месторождений, значительно различающиеся по своему химическому составу. Физико-химические характеристики битумов представлены в табл. 1.

Битум Ашальчинского месторождения характеризуется высокими значениями плотности – 978,1 кг/м³ – и вязкости – 1999,8 сСт, имеет значительное количество гетероатомов (7,49 % мас.), основную часть которых составляет сера (4,74 % мас.). Достаточно низкое значение Н/С = 1,52 указывает на то, что в составе данного битума содержится значительное количество циклических структур. Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов 32,4 % мас. Количество бензиновых фракций низкое – 4,6 % мас. Содержание фракций 200-360 и 360-500 °С равно 27,9 и 41,6 % мас. соответственно.

Битум Мордово-Кармальского месторождения также характеризуется высокими значениями плотности и вязкости (955,9 кг/м³ и 1609,0 сСт соответственно). Содержание гетероатомов составляет более 7,1 %, из них количество серы – 3,65 % мас. Отношение Н/С равно 1,72, что является достаточно высоким значением и свидетельствует о том, что в составе данного битума присутствует значительное количество алифатических соединений и фрагментов в молекулах насыщенных циклических соединений. Содержание масел в кармальском битуме больше (70,3 % мас.), а сумма смолисто-асфальтеновых компонентов меньше, чем в ашальчинском битуме. Содержание бензиновых и дизельных фракций несколько выше (на 2,1 и 6,7 % соответственно), чем в ашальчинском битуме, а фракций, выкипающих в интервале 360–500 °С, ниже на 7,0 % мас.

Исходные природные битумы обрабатывали озон-кислородной смесью на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа, объемная скорость подачи газовой смеси 31,15 дм³/ч. Контроль за количеством поглощенного озона осуществляли на приборе

Таблица 1. Физико-химические характеристики природных битумов

Table 1. Physico-chemical characteristics of the natural bitumen

Показатели	Природный битум	
	Кармальский	Ашальчинский
Плотность, кг/м ³	955,9	978,1
Кинематическая вязкость, сСт	1609,0	1999,8
Элементный состав, % мас.		
углерод	81,20	82,10
водород	11,62	10,41
кислород	2,38	1,75
сера	3,65	4,74
азот	1,15	1,00
Н/С	1,72	1,52
Компонентный состав, % мас.		
масла	70,3	67,6
смолы	24,5	26,2
асфальтены	5,2	6,2
Фракционный состав		
нк, °С	109	111
Выкипает, % мас.		
до 200 °С	6,7	4,6
200 – 360 °С	34,6	27,9
360 – 500 °С	34,6	41,6

«Циклон 5.11». Роль метода заключается в избирательном поглощении озоном УФ-излучения с длиной волны 254 нм. Вследствие высокой вязкости озонирование битумов проводили при температуре 90 °С. Количество озонкислородной смеси (1 г на 1 кг сырья) варьировало от 3 до 15 г/кг. Ранее проделанными работами было показано, что оптимальным количеством поглощенного озона для тяжелого углеводородного сырья с последующим крекингом является 6 г/кг [21].

Крекинг битумов в стационарном режиме проводили в автоклавах объемом 12 см³. Масса битума, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Эксперименты осуществляли в среде аргона при температурах 350, 400 и 450 °С и продолжительности от 60 до 120 мин.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга устанавливали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), на кварцевой капиллярной колонке 25 м×0,22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Хроматографирование шло в условиях линейного программирования температуры от 80 до 290 °С со скоростью нагрева термостата колонки 15 °С/мин. Идентификацию углеводородов на хроматограммах проводили по временам удерживания н-алканов – гексана и гексадекана (внутреннего стандарта), а также характерного времени выхода пристана и фитана. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли по методике, описанной в ГОСТ Р 56720-2015.

Содержание смол и асфальтенов в природных битумах и в полученных жидких продуктах крекинга устанавливали по стандартной методике. Для выделения асфальтенов навеску образца разбавляли 40-кратным объемом гексана, выдерживали в течение суток и затем отфильтровывали выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета отмывали гексаном от соосажденных масел и смол, далее асфальтены вымывали хлороформом. Деасфальтенизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего последовательно экстрагировали в аппарате Сокслета углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы, выделяемые смесью бензол+этанол (1:1).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлен материальный баланс, вещественный и фракционный состав продуктов крекинга природных битумов в различных условиях. Видно, что при температурах ниже 450 °С реакции крекинга протекают медленно. Выходы побочных продуктов не превышают 2 % мас., для КБ наблюдается увеличение содержания смол и снижение масел, тогда как для АБ обратная зависимость обратная. При температуре процесса 450 °С и продолжительности 60 минут для АБ в жидких продуктах крекинга возрастает выход масел на 1,7 % и светлых фракций (НК-360 °С) на 6,2 % мас., в случае КБ выход светлых фракций составил 2,1 %, а со-

Таблица 2. Состав продуктов крекинга природных битумов

Table 2. Composition of natural bitumen cracking products

Образец	T _{нк} , °С	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	а*	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
Крекинг – 350 °С, 60 мин									
КБ	123	5,5	37,0	57,0	65,9	28,0	5,6	0,4	0,1
АБ	117	5,5	26,9	66,7	67,5	24,4	7,1	0,9	0,0
Крекинг – 400 °С, 60 мин									
КБ	115	6,0	35,0	58,1	68,1	25,8	5,1	0,5	0,4
АБ	117	5,4	26,9	66,5	69,3	23,0	6,6	1,1	0,1
Крекинг – 450 °С, 60 мин									
КБ	128	6,5	36,9	55,0	66,2	27,4	4,8	1,0	0,6
АБ	113	7,7	31,0	59,8	70,4	20,7	7,4	1,1	0,4
Крекинг – 450 °С, 100 мин									
КБ	74	12,7	39,4	44,1	72,9	17,9	5,4	2,0	1,8
АБ	106	7,7	30,1	59,4	70,2	19,7	7,3	1,8	1,0
Крекинг – 450 °С, 120 мин									
КБ	72	16,7	32,7	30,2	65,4	11,6	2,8	6,2	14,2
АБ	103	8,3	29,6	56,1	68,9	18,0	7,1	3,4	2,6
а* – асфальтены									

держание масел уменьшилось на 4,1 % мас. Вероятно, реакции конденсации масел протекают несколько быстрее в этих условиях для КБ.

При продолжительности 100 мин реакции деструкции заметно ускоряются. Так, содержание смол и асфальтенов в жидких продуктах крекинга битумов снизилось на 4,4 и 5,4 %, содержание масел и количество фракций, выкипающих до 360 °С, увеличилось на 2,6 и 3,6 % и на 10,8 и 5,3 % мас. для КБ и АБ соответственно.

Повышение времени процесса до 120 мин ускоряет реакции деструкции. Возрастает выход побочных продуктов, газа и кокса с 3,8 до 20,4 % для КБ и с 2,8 до 6,0 % мас. для АБ. Содержание масел, смол и асфальтенов при этом снижается на 7,5, 8,3 и 2,6 % для КБ и на 1,3, 1,7 и 0,2 % мас. для АБ в сравнении с крекингом при продолжительности 100 мин.

Основная идея использовать предварительную обработку озоном заключалась в высокой скорости взаимодействия озона с ароматическими соединениями, которые в составе битумов содержатся в значительном количестве [14]. На рис. 1 представлена схема взаимодействия озона с нафталином с образованием фталевой кислоты. Как показано авторами [14], обработка нафталина приводит к образованию ряда продуктов, которые при нагревании легче будут подвергаться деструкции.

В табл. 3 показаны результаты по крекингу предварительно обработанных озоном битумов. Как видно, при 60 мин крекинга предварительно обработанный КБ разрушается на 13,3 % мас. больше смол и асфальтенов (табл. 2). Увеличение продолжительности крекинга до 100 мин способствует деструкции смол, содержание которых составило 10,0 % мас., выход побочных продуктов равнялся 2,7 %, что на 1,1 % мас. меньше, чем при термокрекинге. В этих условиях замедляется газо- и коксообразование, тогда как выход масел максимален – 81,8 % мас. При дальнейшем увеличении времени процесса до 120 мин по сравнению с крекингом не обработанного озоном КБ наблюдается замедление выхода газа и кокса на 17,4 % мас., ускорение реакций деструкции с образованием масел (до 81,7 %). Выход светлых фракций (нк-360 °С) составил 52,8 % мас., что на 3,4 % больше, чем при крекинге битума (табл. 2).

Таким образом, предварительная обработка озоном и последующий крекинг КБ способствуют замедлению реакций образования побочных продуктов (газа и кокса), увеличению выхода масел в составе жидких продуктов и фракций нк-360 °С.

Для АБ предварительная обработка озоном с последующим крекингом привела к другим закономерностям по сравнению с КБ. Так, при 60 мин крекинга (табл. 3) реакции крекинга замедлились, это видно по меньшей деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, содержание которых составило 29,7 %; это сказалось на меньшем выходе побочных продуктов

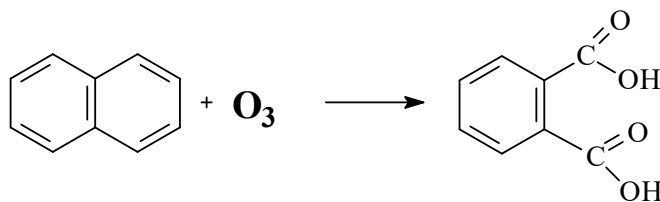


Рис. 1. Взаимодействие нафталина с озоном с образованием фталевой кислоты [14]

Fig. 1. The interaction of naphthalene with ozone with the formation of phthalic acid

Таблица 3. Состав продуктов крекинга предварительно обработанных озоном природных битумов

Table 3. Composition of pre-ozonated natural bitumen cracking products

Образец	T _{н.к.} , °С	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	а*	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
Крекинг – 450 °С, 60 мин									
КБ	85	7,5	36,1	54,3	79,0	13,5	5,4	1,6	0,5
АБ	91	5,7	30,0	63,1	69,1	22,2	7,5	0,6	0,6
Крекинг – 450 °С, 100 мин									
КБ	76	12,7	39,1	45,5	81,8	10,0	5,5	1,9	0,8
АБ	80	13,7	33,1	42,9	70,7	11,5	7,5	3,9	6,4
Крекинг – 450 °С, 120 мин									
КБ	70	15,3	37,5	44,2	81,7	9,5	5,8	1,9	1,1
АБ	65	18,4	28,3	39,1	68,7	9,6	7,5	4,6	9,6
а* – асфальтены									

1,2 % мас. Содержание бензиновых и дизельных фракций 35,9 %, тогда как при крекинге этот показатель 38,7 % мас. Однако при увеличении времени крекинга до 100 мин наблюдается ускорение реакций деструкции смол и асфальтенов на 13,4 и 8,0 %, за счет чего возрастает выход светлых фракций на 14,3 и 9,0 % мас. по сравнению с исходным битумом и термокрекингом соответственно. При этом выход побочных продуктов увеличивается с 2,8 до 10,3 % мас. в сравнении с термокрекингом необработанного битума. Дальнейшее увеличение времени крекинга до 120 мин ускоряет нежелательные реакции: образование газа и кокса, снижение выхода масел и дизельной фракции в их составе.

Итак, предварительная обработка озоном с последующим крекингом изменяет направленность протекающих процессов крекинга. Вовлекается в процесс крекинга больше смол, что позволяет получать больше фракций нк-360 °С.

Чтобы изучить влияние предварительной обработки озоном с последующим крекингом на изменение протекающих реакций, рассчитывали кинетические параметры процесса исходя из данных (табл. 2 и 3). При крекинге тяжелого углеводородного сырья протекают радикально-цепные реакции распада и конденсации (рис. 2). На основании литературных источников [22] и анализа полученных нами экспериментальных данных предложен механизм процесса термолитиза. В данной схеме реакции k_1 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 и k_9 являются реакциями распада и образования из высокомолекулярных компонентов соединений с меньшей молекулярной массой, а реакции k_2 , k_5 , k_7 и k_{10} – реакции поликонденсации. На основе предложенного формализованного механизма процесса термолитиза была составлена кинетическая модель (рис. 3). При разработке кинетической модели необходимо оценить значения кинетических параметров, то есть кинетических констант. Оценка констант при различных условиях осуществлялась на основании полученных экспериментальных данных процесса термолитиза методом прямого поиска.

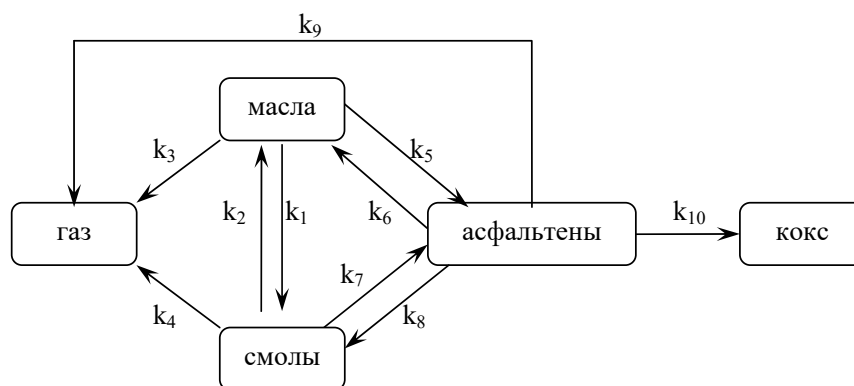


Рис. 2. Формализованная схема протекающих реакций крекинга

Fig. 2. Formalized scheme of proceeding cracking reactions

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{газ}}}{dt} &= k_3 C_{\text{масла}} + k_4 C_{\text{смола}} + k_9 C_{\text{асфальтены}} \\ \frac{dC_{\text{масла}}}{dt} &= -k_1 C_{\text{масла}} + k_2 C_{\text{смола}} - k_3 C_{\text{масла}} - k_5 C_{\text{масла}} + k_6 C_{\text{асфальтены}} \\ \frac{dC_{\text{смола}}}{dt} &= k_1 C_{\text{масла}} - k_2 C_{\text{смола}} - k_4 C_{\text{смола}} - k_7 C_{\text{смола}} + k_8 C_{\text{асфальтены}} \\ \frac{dC_{\text{асфальтены}}}{dt} &= k_5 C_{\text{масла}} - k_6 C_{\text{асфальтены}} + k_7 C_{\text{смола}} - k_8 C_{\text{асфальтены}} - k_{10} C_{\text{асфальтены}} \\ \frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} &= k_{10} C_{\text{асфальтены}} \end{aligned}$$

Рис. 3. Кинетическая модель

Fig. 3. Kinetic model

Рассчитанные константы скоростей реакций крекинга без и с предварительной обработкой озонем битумов представлены в табл. 4. Из данных видно, что при крекинге предварительно обработанного озонем КБ замедляется реакция образования кокса, вследствие чего его выход снижается по сравнению с крекингом исходного битума. Это объясняется тем, что при деструкции продуктов озонирования увеличивается скорость реакций образования асфальтенов из смол и смол из асфальтенов, а также реакций образования масел из асфальтенов, тогда как при крекинге необработанного озонем битума эти реакции протекают медленно. Реакции газообразования замедляются. Газообразные продукты легче образуются из смол (k_4). Также замедляется реакция образования смол из масел, что обуславливает высокое содержание масел в составе жидких продуктов. При деструкции смол фрагменты попадают в масла.

В случае АБ реакции образования масел из смол (константа скорости k_2) и кокса из асфальтенов (константа скорости k_{10}), как и при крекинге не обработанного озонем битума, протекают наиболее быстро. При этом наблюдается ускорение деструкции масел с образо-

Таблица 4. Эффективные константы скоростей реакций крекинга природных битумов

Table 4. Effective rate constants for cracking reactions of natural bitumen

Константы скоростей (мин ⁻¹)	Крекинг КБ		Крекинг АБ	
	Исходного	О*	Исходного	О*
k ₁	7,5·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
k ₂	7,5·10 ⁻³	8,1·10 ⁻³	6,0·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³
k ₃	1,0·10 ⁻³	8,5·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁴
k ₄	3,0·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴
k ₅	2,3·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	6,1·10 ⁻⁴
k ₆	2,0·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴
k ₇	7,0·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	9,0·10 ⁻⁴
k ₈	2,1·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴
k ₉	1,2·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁴
k ₁₀	8,5·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	5,6·10 ⁻³
О* – предварительно обработанного озоном				

ванием газообразных продуктов (k₃), вероятно, вследствие наличия в составе масел битума значительного количества гетероатомов и ароматических структур, которые активно взаимодействуют с озоном и при крекинге легче деструктурируют. Именно особенности состава масел АБ обуславливают высокие выходы газообразных продуктов. Также наблюдается ускорение реакций конденсации компонентов масел и смол (k₅ и k₇) с образованием асфальтенов, а дополнительное количество вновь образованных асфальтенов способствует большему выходу кокса.

Заключение

Таким образом, установлено, что предварительная обработка озоном способствует увеличению глубины деструкции смолистых компонентов исходных битумов с образованием дополнительных количеств фракций, выкипающих до 360 °С по сравнению с термкрекингом. На основании эффективных констант скоростей реакции установлено влияние предварительной обработки озоном с последующим крекингом разных природных битумов на состав продуктов. Показано, что предварительная обработка озоном с последующим крекингом битумов ускоряет деструкцию ароматических ядер смол (k₂) и асфальтенов (k₆ и k₈) с образованием компонентов меньшей молекулярной массы. Выявлено, что для природного битума с низким атомным отношением Н/С предварительная обработка озоно-кислородной смесью ускоряет реакции коксо- и газообразования (k₉ и k₁₀) из асфальтенов.

Список литературы / References

1. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks. *Russ Chem Rev* 2015. Vol. 9, P. 987–999.
2. Shahandeh H., Li Z., Modeling and Optimization of the Upgrading and Blending Operations of Oil Sands Bitumen. *Energy & Fuels* 2016. Vol. 30, P. 5202–5213.

3. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P., Application of nanotechnology for heavy oil upgrading catalytic steam gasification-cracking of asphaltenes. *Energy & Fuels* 2011. Vol. 25, P. 1566–1570.
4. Qing-Kun Liu, Yan Xu, Xue-Cai Tan, Pei-Qing Yuan et. al. Pyrolysis of Asphaltenes in Subcritical and Supercritical Water: Influence of H-Donation from Hydrocarbon Surroundings. *Energy & Fuels* 2017. Vol. 30, P. 3620–3628.
5. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K., Krivtsova N.I. Cracking of natural bitumen in the presence of nanosized powers Mo and CuO. *Petroleum and Coal* 2016. Vol. 58(7), P. 732-735.
6. Sodero A.C.R., Silva H.S., Level P.G., Bouyssiere B., Korb J-P., Carrie H., Alfarrá A., Bégué D., Baraille I. Investigation of the Effect of Sulfur Heteroatom on Asphaltene Aggregation. *Energy & Fuels* 2016. Vol. 30, P. 4758-4766.
7. Ortega García F.J. and Juárez E.J. Heavy Oil Hydrocracking on a Liquid Catalyst. *Energy & Fuels* 2017. Vol. 31, P. 7995–8000.
8. Díaz M.C., Uguna C.N., Cheeseman B., Barker J., Snape C.E. Investigation of the Fluid Behavior of Asphaltenes and Toluene Insolubles by High-Temperature Proton Nuclear Magnetic Resonance and Rheometry and Their Application to Visbreaking. *Energy Fuels* 2016, Vol. 30(3), P. 2012–2020.
9. Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and it's SARA fractions by NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28, P. 4321-4332.
10. Zhang J.X., Zhou Y., Xu Y., Tian H.P., Research and Development of Novel Heavy Oil Catalytic Cracking Catalyst RCC-1. *China petroleum processing & petrochemical technology* 2014. Vol. 16, P. 7–11.
11. Морозов М.А., Акимов А.С., Журавков С.П., Свириденко Н.Н., Золотухина Н.Ю., Головки А.К., Восмери́ков А.В., Федущак Т.А. Каталитические свойства порошков карбида вольфрама в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов* 2017. Т. 328(8), С. 16–24 [Morozov M.A., Akimov A.S., Zhuravkov S.P., Zolotukhina N.Yu., Sviridenko N.N., Golovko A.K., Vosmerikov A.V., Fedushchak T.A. Catalytic properties of tungsten carbide powers in cracking heavy petroleum feedstock. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering* 2017. Vol. 328(8), P. 16–24. (In Russ.)]
12. Meena M., Edward F. Hydroprocessing Catalysts Containing Noble Metals: Deactivation, Regeneration, Metals Reclamation, and Environment and Safety. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31, P. 5711–5750
13. Holda P., Jose L.P., Montoya de la Fuente J.A., Marcos M. Effect of Metal Loading in NiMo/Al₂O₃ Catalysts on Maya Vacuum Residue Hydrocracking. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31, P. 4843–4850
14. Hendessi S., de Klerk A. Ozonation of Oilsands Bitumen. *Energy Fuels* 2016. Vol. 30, P. 8941-8951.
15. Patent 0292297 US. Hong P.K.A., Cha Z. Ozonation conversion of heavy hydrocarbons for resource recovery. Publ. Date. 7.11. 2013.
16. Cha Z. Ozonation of Canadian Athabasca asphaltene. Ph.D. thesis, University of Utah, Salt Lake City, UT, 2009.

17. Zaykin Y.A., Zaykina R.F. Stimulation of radiation-thermal cracking of oil products by reactive ozone-containing mixtures. *Radiation Physics and Chemistry* 2004. Vol. 71, P. 475-478.
18. Ongarbayev Y.K., Golovko A.K., Krivtsov E.B., Imanbayev Y.I., Tileuberdi E., Tuleutaev B., Mansurov Z.A. Thermocatalytic cracking of the natural bitumens of Kazakhstan. *Solid Fuel Chemistry* 2016. Vol. 50(2), P. 81-87.
19. Likhterova N.M., Lunin V.V., Torkhovskii V.N., Fionov A.V., Kollin A. Transformations of the components of heavy petroleum feedstock by ozone. *Chem. Technol. Fuels Oils* 2004. Vol. 40, P. 248-255.
20. Likhterova N.M., Torkhovskii V.N., Frantsuzov V.K., Kirillova O.I., Lunin V.V. Chemical activation of diesel fractions with ozone for the hydrotreatment process. *Petroleum chemistry* 2005. Vol. 45(1), P. 1-10.
21. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций. *Известия Томского политехнического университета* 2013. Т. 323(3), С. 37-41. [Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Initiated cracking of natural bitumen to increase the yield of distillate fractions. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University* 2013. Vol. 323(3), P. 52-58. (In Russ.)]
22. Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. *Petroleum Chemistry* 2010. Vol. 50 (2), P. 106-113.