

Научная статья

УДК 665.642 665.64.097.3

doi: 10.17223/24135542/28/2

Влияние оксида никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

Никита Николаевич Свириденко¹, Хошим Хошимович Уразов², Евгений Александрович Сударев³

^{1, 2} *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

³ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

¹ *nikita26sviridenko@gmail.com*

² *urazovhh@gmail.com*

³ *sudarev@tpu.ru*

Аннотация. Проведено исследование влияния оксида никеля на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Продемонстрировано, что крекинг в присутствии 0,2% оксида никеля позволяет увеличить выход светлых фракций на 25,5% и снизить содержание смолисто-асфальтеновых компонентов на 23,2 мас. % по сравнению с исходной нефтью. В процессе каталитического облагораживания наблюдается снижение содержания серы в жидких продуктах с 4,53 до 2,88 мас. %. Методом РФА в твердых продуктах крекинга идентифицированы фазы сульфидов никеля Ni₇S₆, Ni₉S₈ и Ni_{0,96}S, что является результатом взаимодействия оксида никеля с серосодержащими соединениями

Ключевые слова: тяжелая нефть, оксид никеля, асфальтены, сульфид никеля

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWRN-2021-0005.

Для цитирования: Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Сударев Е.А. Влияние оксида никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 28. С. 22–33. doi: 10.17223/24135542/28/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/28/2

Influence of Nickel Oxide on the Composition of Products of Catalytic Cracking of Heavy Oil of the Zyuzeevskoye Field

Nikita N. Sviridenko¹, Khoshim Kh. Urazov², Evgeniy A. Sudarev³

^{1,2} *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

³ *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

¹ *nikita26sviridenko@gmail.com*

² *urazovhh@gmail.com*

³ *sudarev@tpu.ru*

Abstract. In this work, a study was made of the effect of nickel oxide on the composition and structure of products of catalytic cracking of heavy oil from the Zyuzeevskoye field. It was demonstrated that cracking in the presence of 0.2% nickel oxide makes it possible to increase the yield of light fractions by 25.5% and reduce the content of tar-asphaltene components by 23.2% wt. compared to the original oil. In the process of catalytic upgrading, a decrease in the sulfur content in liquid products from 4.53% to 2.88 wt.% is observed. The phases of nickel sulfides Ni₇S₆, Ni₉S₈, and Ni_{10.96}S were identified in the solid cracking products by XPA, which is the result of the interaction of nickel oxide with sulfur-containing compounds.

Keywords: heavy oil, nickel oxide, asphaltenes, nickel sulfide

Acknowledgments: The study was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Sciences of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FWRN-2021-0005.

For citation: Sviridenko, N.N., Urazov, Kh.Kh., Sudarev, E.A. Influence of Nickel Oxide on the Composition of Products of Catalytic Cracking of Heavy Oil of the Zyuzeevskoye Field // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 28, 22–33. doi: 10.17223/24135542/28/2

Введение

Сырая нефть считается ресурсом с наибольшим вкладом в энергетический сектор. Этот факт подтверждается тем, что среднесуточное потребление нефти ежегодно увеличивается и к 2040 г. может достигнуть 109,4 млн баррелей в сутки. Все это приводит к истощению запасов легких и средних нефтей после более чем столетней эксплуатации, поэтому в последнее время тяжелая и сверхтяжелая нефти стали наиболее важным сырьем в нефтепереработке [1–5].

Тяжелая и сверхтяжелая нефть состоит из тяжелых фракций, включающие смолы и асфальтены [6–8]. Высокое содержание высокомолекулярных соединений приводит к увеличению плотности и вязкости сырой нефти и возникновению проблем при добыче и переработке такого сырья [9]. Сложность переработки тяжелого углеводородного сырья заключается в том, что асфальтены способны к конденсации на активных центрах катализаторов

при одновременном превращении их в жидкие продукты, что приводит к снижению выхода ценных продуктов. Это ограничивает конверсию тяжелой нефти в процессах облагораживания, поскольку продукты поликонденсации накапливаются на активных центрах катализатора и других узлах, что в конечном итоге приводит к снижению срока службы оборудования.

В связи с этим существует острая потребность в разработке каталитических систем для переработки тяжелого нефтяного сырья, основной задачей которых будет снижение содержания асфальтенов и увеличение выхода светлых фракций [10]. В ряде работ показана перспектива использования соединений металлов переходных групп (Ni, Co, Fe, Mo и др.) при переработке тяжелой нефти [11–17]. Особый интерес вызывают соединения никеля из-за высокой активности в процессах деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и отсутствия проблем с диффузией за счет эффективного контакта между реагентами и катализатором [18–20]. Alfiya Lakhova и соавт. [10] в своей работе продемонстрировали эффективность использования наночастиц никеля при крекинге нефти Атабаска. Ими сделано предположение, что наноразмерный никелевый катализатор при крекинге сверхтяжелой нефти ускоряет деструкцию асфальтенов, что приводит к значительному снижению вязкости [13]. Однако в работе [21] показано, что использование никелевых катализаторов при крекинге тяжелой нефти приводит к увеличению выхода не только светлых фракций, но и побочных продуктов, в частности кокса. Вышесказанное указывает на необходимость исследования влияния условий крекинга и количества катализатора на основе соединений никеля.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния количества катализатора на основе оксида никеля на состав продуктов переработки тяжелой нефти.

Методы

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
API плотность при 15°C	940
Вязкость при 20°C, мм ² /с	743
Содержание серы, мас. %	4,53
Отношение Н/С	1,69
Содержание, мас. %:	
Масла	68,1
Смолы	21,5
Асфальтены	10,4
Фракционный состав ASTM D2887, мас. %:	
НК-200°C	13,5
200–360°C	17,3

Крекинг тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см³. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450°C в течение 80 мин. Данные условия, как показано в ранее проделанных работах [15], являются оптимальными. Количество добавки варьировали от 0,1 до 0,5 мас. %.

В качестве катализатора взят оксид никеля. Его получали прокаливанием Ni(NO₃)₂·6H₂O высокого качества (Реахим) при 450°C в течение 2 ч (рис. 1).

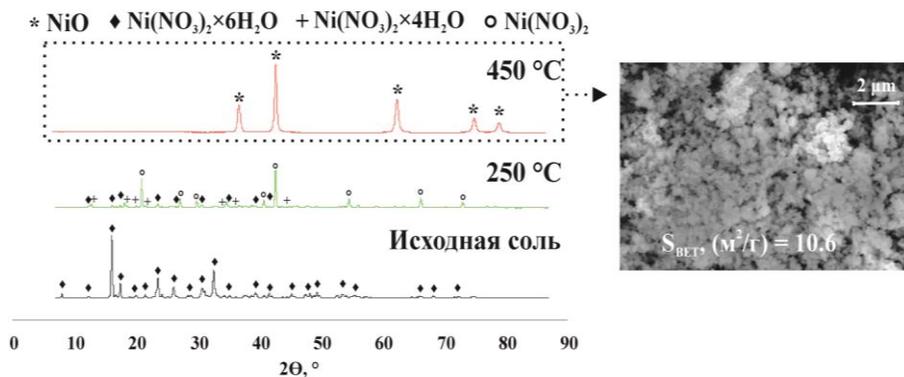


Рис. 1. Фазовый состав, морфология и текстурные характеристики катализатора NiO

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения («кокса») принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток и отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, отгоняли растворитель, и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

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 хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C₈–C₄₀ SIGMAAldrich.

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе «Кристалл-5000» согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C₁–C₆ проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Rogapak R (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Определение содержания серы в жидких образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,002 до 5%.

Определение фазового состава каталитической добавки до и после каталитического крекинга исследовали методом рентгенофазового анализа (XRD-powderdiffractometer D8, LynxEye-детектор, Bruker, монохромное CuK α -излучение).

Морфологию исходного образца исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Расчет удельной поверхности ($S_{уд}$) исследуемого образца проводился с использованием одно- и многоточечного метода БЭТ в диапазоне относительных давлений 0,05 до 0,22 МПа на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2020M Micromeretics.

Результаты

В табл. 2 представлен выход жидких продуктов крекинга и их вещественный состав в зависимости от количества NiO. Согласно данным вещественного анализа, в ходе термического крекинга наблюдается снижение содержания высокомолекулярных компонентов нефти с 31,9 до 15,9 %, в то время как содержание масел увеличивается с 68,1 до 74,7 мас. %. Значительное снижение количества смол и асфальтенов является следствием образования кокса и газа, суммарный выход которых составляет 8,4мас. %. Добавка 0,1 мас. % порошка оксида никеля способствует большему выходу жидких продуктов по сравнению с термокрекингом. Однако при этом, по данным вещественного состава, в составе жидких продуктов каткрекинга наблюдается

замедление деструкции смол и асфальтенов на 3,4 мас. % по сравнению с термическим крекингом. Использование 0,2% добавки способствует более глубокому протеканию реакций крекинга. Это видно по выходу жидких продуктов (87,6%) и в их составе смол и асфальтенов – 8,7 мас. %, что на 23,2 мас. % меньше, чем в исходной нефти. При дальнейшем увеличении добавки от 0,2 до 0,5% наблюдается замедление процессов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Таблица 2

Содержание компонентов исходной нефти до и после крекинга в присутствии добавки NiO

Компоненты	Исходная нефть	Содержание, мас. %				
		0	0,1	0,2	0,3	0,5
Масла	68,1	74,7	73,7	78,9	73,8	77,3
Смолы	21,5	11,0	12,9	7,2	7,4	8,0
Асфальтены	10,4	5,9	7,4	1,5	2,5	5,3

Из анализа фракционного состава продуктов крекинга видно, что при термическом крекинге содержание светлых фракций увеличивается на 19,8 мас. % по сравнению с исходной нефтью (рис. 2). Крекинг в присутствии катализатора на основе оксида никеля в количестве 0,1 мас. % не приводит к увеличению выхода фракций, выкипающих до 360°C, что связано со снижением скорости деструкции высокомолекулярных компонентов. Увеличение количества оксида никеля в системе от 0,2 до 0,5 мас. % приводит к увеличению выхода светлых фракций. Оптимальный выход бензиновых и дизельных фракций наблюдается при использовании 0,2 мас. % NiO (56,3%).

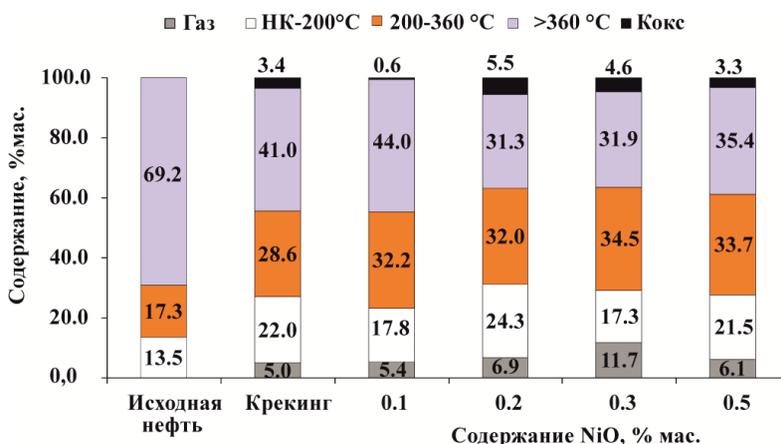


Рис. 2. Фракционный состав жидких продуктов после термокрекинга и крекинга в присутствии добавки NiO

Анализ состава газообразных продуктов представлен в табл. 3. С увеличением содержания добавки (от 0 до 0,3%) выход газов увеличивается в 2,3 раза. Такая закономерность находит отражение в увеличении количества газов

состава CO, CO₂, C₁–C₂, серосодержащих и в меньшей степени C₃–C₅. При этом выход H₂ во всех случаях близок и составляет 0,04 и 0,06 мас. % Увеличение выхода CO₂ и CH₄ является, вероятно, следствием частичного риформинга или гидрирования [22]. При увеличении количества оксида никеля до 0,5% газообразование в системе замедляется по сравнению с 0,3 мас. %.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов крекинга, полученных в присутствии добавки NiO, мас. %

Выход. мас. %	0	0,10	0,20	0,30	0,50
Содержание газов	5,0	5,4	6,9	11,7	6,1
H ₂	0,04	0,06	0,04	0,06	0,04
CO + CO ₂	0,24	0,32	0,35	0,62	0,31
C ₁	1,70	2,07	2,65	5,24	2,43
C ₂	0,92	0,89	1,28	2,27	1,18
C ₃ –C ₅	1,38	1,14	1,44	2,17	1,32
Серосодержащие газы	0,68	0,92	1,15	1,33	0,80

Содержание серы в полученных при крекинге нефти жидких продуктах снижается для всех экспериментов: в присутствии катализаторов с 4,53 до 2,88%, в то время как без катализатора до 3,75 мас. % (рис. 3) Снижение содержания серы происходит за счет удаления ее в виде продуктов уплотнения и в газообразных продуктах. Высокое содержание серы при использовании оксида никеля в количестве 0,5% по сравнению с 0,3% связано в первую очередь с замедлением деструкции смол и асфальтенов.

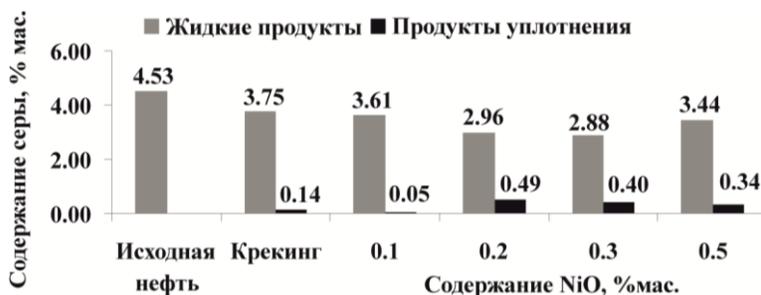


Рис. 3. Содержание серы в продуктах каталитического крекинга тяжелой нефти

На рис. 4 представлены рентгенограммы оксида никеля и коксодержащих катализаторов на основе NiO. Согласно полученным данным рентгенофазового анализа все рентгенограммы коксодержащих катализаторов на основе NiO содержат рефлексы фаз сульфидов никеля состава Ni_{0,96}S, Ni₇S₆ и Ni₉S₈. В процессе каталитического крекинга исходный оксид никеля вступает во взаимодействие с серосодержащими компонентами тяжелой нефти, что приводит к образованию стехиометричного Ni₉S₈. Формирование Ni_{0,96}S и Ni₇S₆ происходит в процессе разложения сульфида никеля Ni₉S₈ при температуре выше 436°C [23].

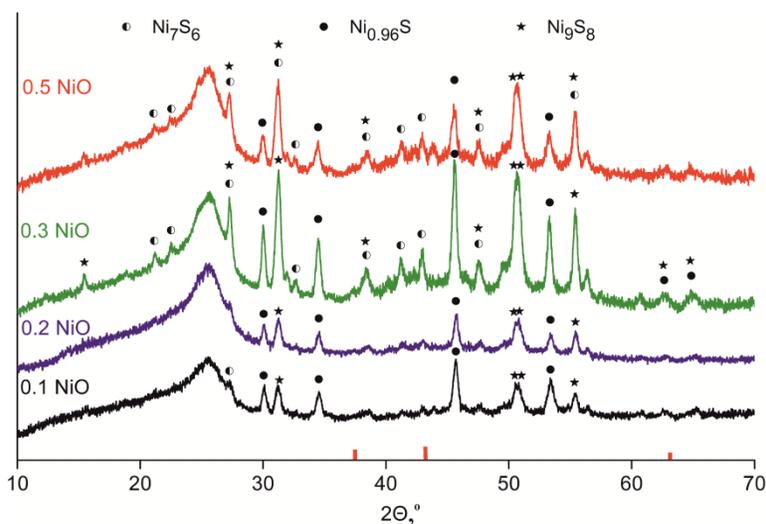


Рис. 4. Рентгенограммы коксосодержащих катализаторов NiO после каталитического крекинга Зюзеевской нефти

Образование сульфидов никеля в ходе каталитического крекинга способствует более глубокой переработке тяжелой нефти [21, 24–26]. Сульфид никеля Ni_9S_8 влияет на выход продуктов частичного риформинга или гидрирования, что видно из результатов анализа состава газообразных продуктов, полученных при крекинге нефти в присутствии 0,3% NiO [25]. Также стоит отметить, что образование сульфидов никеля способствует увеличению выхода дизельной фракции по сравнению с бензиновой фракцией [27].

Выводы

Проведено исследование влияния количества оксида никеля, полученного в процессе термического разложения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Согласно полученным данным, использование NiO способствует снижению содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличению выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью. Оптимальным количеством катализатора является 0,2%, при котором содержание смол и асфальтенов снизилось на 23,2 мас. %. Также, согласно данным анализа фракционного состава, выход бензиновых и дизельных фракций увеличился на 25,5 мас. % по сравнению с исходной нефтью.

Каталитический крекинг тяжелой высокосернистой нефти в присутствии NiO сопровождается снижением содержания серы с 4,53 до 2,88 мас. %. В процессе крекинга исходный оксид никеля подвергается сульфидированию с образованием сульфидов никеля состава $Ni_{0,96}S$, Ni_7S_6 и Ni_9S_8 . Конечное содержание серы в жидких продуктах крекинга зависит от соотношения количества сульфидов никеля, проявляющих каталитическую активность в процессах десульфуризации.

Список источников

1. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 392-393. P. 60–71.
2. Li Z., Li Y., Xu H., Jarvis J., Meng S., Song H. Effect of methane presence on catalytic heavy oil partial upgrading // *Fuel*. 2021. Vol. 297 (5). Art. 120733.
3. Li C., Huang W., Zhou C., Chen Y. Advances on the Transition-Metal Based Catalysts for Aquathermolysis Upgrading of Heavy Crude Oil // *Fuel*. 2019. Vol. 257 (6964). Art. 115779.
4. Taleb M., Nassar N.N., Hethnawi A., Sagala F. Enhanced Oil Recovery from Austin Chalk Carbonate Reservoirs Using Faujasite-Based Nanoparticles Combined with Low-Salinity Water Flooding // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. P. 213–225.
5. Khalil M., Kadja G.T.M., Ilmi M.M. Advanced nanomaterials for catalysis: Current progress in fine chemical synthesis, hydrocarbon processing, and renewable energy // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 93. P. 78–100.
6. Nguete R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 622. Art. 126630.
7. Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 43. P. 1–12.
8. Jadhav R.M., Sangwai J.S. Interaction of Heavy Crude Oil and Nanoparticles for Heavy Oil Upgrading // *Nanotechnology for Energy and Environmental Engineering*. Springer, 2020. P. 231–255. (Green Energy and Technology).
9. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading // *Energy and Environmental Science*. 2010. Vol. 3. P. 700–714.
10. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A., Okeke R. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 153. P. 385–390.
11. Rana M.S., Sámano V., Ancheya J., Díaz J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 1216–1231.
12. Liu H., Wang J., Wang Z., Fan S., Chen K. Hydrogenation of Nickel Octaethylporphyrin over Dispersed MoS₂ Catalysts Formed In Situ // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 4292–4297.
13. Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 643–649.
14. Chianelli R. Catalysis Reviews: Science and Engineering Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts // *Catalysis Reviews*. 1984. Vol. 26. P. 361–393.
15. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 127. P. 151–156.
16. Avbenake P.O., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Saturates and Aromatics Characterization in Heavy Crude Oil Upgrading Using Ni–Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *Petroleum Science and Technology*. 2020. Vol. 38. P. 800–807.
17. Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Upgrading of Heavy Crude Oil by Thermal and Catalytic Cracking in the Presence of NiCr/WC Catalyst // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 112. P. 97–105.
18. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Mendoza-Martínez A.M., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Domínguez-Esquivel J.M.,

- José-Yacamán M. Dispersed Nickel-Based Catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) Under Limited Hydrogen Conditions // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 504–510.
19. Iovik Yu.A., Krivtsov E.B. The Effect of Nanosized Molybdenum Additive on the Composition of the Cracking Products of Oxidized Vacuum Gasoil // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. Vol. 28. P. 425–434.
 20. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84. P. 981–999.
 21. Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. Art. 106239.
 22. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 82. P. 111–157.
 23. Stole S., Fjellvag H., Gronvold F., Seim H., Westrum E.F. Jr. Phase Stability and Structural Properties of $\text{Ni}_{7 \pm \Delta}\text{S}_6$ and Ni_9S_8 Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Ni_7S_6 at Temperatures from 5 K to 970 K and of Ni_9S_8 from 5 K to 673 K // *The Journal of Chemical Thermodynamic*. 1994. Vol. 26. P. 987–1000.
 24. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovskii 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. Vol. 283. Art. 118957.
 25. 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. Vol. 11. P. 1–22.
 26. Simao A., Domínguez-Álvarez E., Yuan C., Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Ancheyta J., Al-mishaal O.F., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Antonenko D.A., Petrashov O.V., Dubrovin K.A. On the use of metallic nanoparticulated catalysts for in-situ oil upgrading // *Fuel*. 2022. Vol. 313. Art. 122677.
 27. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 151. P. 324–333.

References

1. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 392-393. P. 60–71.
2. Li Z., Li Y., Xu H., Jarvis J., Meng S., Song H. Effect of methane presence on catalytic heavy oil partial upgrading // *Fuel*. 2021. Vol. 297 (5). Art. 120733.
3. Li C., Huang W., Zhou C., Chen Y. Advances on the Transition-Metal Based Catalysts for Aquathermolysis Upgrading of Heavy Crude Oil // *Fuel*. 2019. Vol. 257 (6964). Art. 115779.
4. Taleb M., Nassar N.N., Hethnawi A., Sagala F. Enhanced Oil Recovery from Austin Chalk Carbonate Reservoirs Using Faujasite-Based Nanoparticles Combined with Low-Salinity Water Flooding // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35. P. 213–225.
5. Khalil M., Kadja G.T.M., Ilmi M.M. Advanced nanomaterials for catalysis: Current progress in fine chemical synthesis, hydrocarbon processing, and renewable energy // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 93. P. 78–100.

6. Nguele R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 622. Art. 126630.
7. Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 43. P. 1–12.
8. Jadhav R.M., Sangwai J.S. Interaction of Heavy Crude Oil and Nanoparticles for Heavy Oil Upgrading // *Nanotechnology for Energy and Environmental Engineering*. Springer, 2020. P. 231–255. (Green Energy and Technology).
9. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading // *Energy and Environmental Science*. 2010. Vol. 3. P. 700–714.
10. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A., Okekwe R. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. Vol. 153. P. 385–390.
11. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 1216–1231.
12. Liu H., Wang J., Wang Z., Fan S., Chen K. Hydrogenation of Nickel Octaethylporphyrin over Dispersed MoS₂ Catalysts Formed In Situ // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 4292–4297.
13. Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 643–649.
14. Chianelli R. Catalysis Reviews: Science and Engineering Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts // *Catalysis Reviews*. 1984. Vol. 26. P. 361–393.
15. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. NiO based catalysts obtained «in-situ» for heavy crude oil upgrading: effect of NiO precursor on the catalytic cracking products composition // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 127. P. 151–156.
16. Avbenake P.O., Al-Hajri R.S., Jibril B.Y. Saturates and Aromatics Characterization in Heavy Crude Oil Upgrading Using Ni–Co/γ-Al₂O₃ Catalysts. *Petroleum Science and Technology*. 2020. Vol. 38. P. 800–807.
17. Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Upgrading of Heavy Crude Oil by Thermal and Catalytic Cracking in the Presence of NiCr/WC Catalyst // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 112. P. 97–105.
18. Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Melo-Banda J.A., Mendoza-Martínez A.M., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., Domínguez-Esquivel J.M., José-Yacamán M. Dispersed Nickel-Based Catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) Under Limited Hydrogen Conditions // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 504–510.
19. Iovik Yu.A., Krivtsov E.B. The Effect of Nanosized Molybdenum Additive on the Composition of the Cracking Products of Oxidized Vacuum Gasoil // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. Vol. 28. P. 425–434.
20. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84. P. 981–999.
21. Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. Art. 106239.
22. Duprez D. Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 82. P. 111–157.
23. Stole S., Fjellvag H., Gronvold F., Seim H., Westrum E.F. Jr. Phase Stability and Structural Properties of Ni_{7±Δ}S₆ and Ni₉S₈ Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Ni₇S₆ at

- Temperatures from 5 K to 970 K and of Ni₉S₈ from 5 K to 673 K // The Journal of Chemical Thermodynamic. 1994. Vol. 26. P. 987–1000.
24. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid 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. Vol. 283. Art. 118957.
 25. 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. Vol. 11. P. 1–22.
 26. Simao A., Domínguez-Álvarez E., Yuan C., Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Ancheyta J., Al-mishaal O.F., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Antonenko D.A., Petrashov O.V., Dubrovin K.A. On the use of metallic nanoparticulated catalysts for in-situ oil upgrading // Fuel. 2022. Vol. 313. Art. 122677.
 27. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // Energy Conversion and Management. 2017. Vol. 151. P. 324–333.

Сведения об авторах:

Свириденко Никита Николаевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Уразов Хошим Хошимович – аспирант, инженер Института химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: urazovhh@gmail.com

Сударев Евгений Александрович – канд. техн. наук, старший преподаватель Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: sudarev@tpu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sviridenko Nikita N. – PhD, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Urazov Khoshim Khoshimovich – postgraduate student, engineer, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: urazovhh@gmail.com

Sudarev Evgeniy Aleksandrovich – PhD, senior lecturer, Scientific and Educational Center of N.M. Kizhner, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: sudarev@tpu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 13.05.2022; принята к публикации 09.11.2022
The article was submitted 13.05.2022; accepted for publication 09.11.2022*