



УДК 620

ПЕРЕРАБОТКА СВЕРХТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

UPGRADING OF EXTRA HEAVY OIL IN THE PRESENCE OF ALUMINOSILICATES

Салахов Ильзат Илшатович

студент
кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Ilzat.salakhov@gmail.com

Амансарыев Абдыкерим Байрамгельдыевич

студент
кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
abdykerim.00@mail.ru

Петров Сергей Михайлович

кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химической технологии
переработки нефти и газа,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
psergeim@gmail.com

Аннотация. В данной работе представлены результаты переработки сверхтяжелой нефти с плотностью 0,9857 г / см³ и содержанием серы 3,6 % масс. в присутствии модифицированных алюмосиликатов природного происхождения в среде перегретого пара при температурах 350–360 °С и давлениях 9–14 МПа. Исходный алюмосиликат представлял собой природную глину с содержанием монтмориллонита 98 % масс., в экспериментах так же участвовали его железосодержащие аналоги с содержанием Fe₂O₃ в количестве 38 % масс. В качестве интеркалирующего соединения для получения железосодержащего алюмосиликата использовался хлорид гидроксокациона ацетата железа (III). Результаты крекинга сверхтяжелой нефти в среде перегретого пара при температуре 350–375 °С и давлении 9–14 МПа показали способность алюмосиликатов не только разрушать молекулы смол и асфальтенов с уменьшением их содержания в 2 раза, но и увеличивать содержание алканов изо-строения обладающих высоким октановым числом в легких топливных фракциях выкипающих до 300 °С, так же приводить к снижению на 60–70 % вязкости переработанной нефти.

Ключевые слова: сверхтяжелая нефть, каталитический крекинг, железосодержащий алюмосиликат, SARA-анализ, хроматография, реология.

1. Введение

3 запасы и ресурсы сверхтяжелых нефтей и природных битумов России, по оценке Геологической службы США, составляют 82 млрд т. Запасы и перспективные ресурсы сверхтяже-

Salakhov Ilzat Ilshatovich

Student of Department of Chemical
Technology of Petroleum and
Gas Processing,
Kazan National Research
Technological University
Ilzat.salakhov@gmail.com

Amansaryev Abdykerim Bayramgeldyevich

Student of Department of Chemical
Technology of Petroleum and
Gas Processing,
Kazan National Research
Technological University
abdykerim.00@mail.ru

Petrov Sergei Mikhailovich

Ph. D., Associate Professor of Chemical
Technology of Petroleum and
Gas Processing,
Kazan National Research
Technological University
psergeim@gmail.com

Annotation. This paper presents the results of upgrading of extra heavy oil with a density of 0.9857 g / cm³ and a sulfur content of 3.6 wt % in the presence of modified aluminosilicates of natural origin in a superheated steam medium at temperatures of 350–360 °C and pressures of 9–14 MPa. The initial aluminosilicate was a natural clay with a montmorillonite content of 98 wt %; its iron-containing analogs with a Fe₂O₃ content of 38 wt % were also involved in the experiments. Iron (III) acetate hydroxocation chloride was used as an intercalating compound for the preparation of iron-containing aluminosilicate. The results of the cracking of superheavy oil in a superheated steam environment at a temperature of 350–375 °C and a pressure of 9–14 MPa showed the ability of aluminosilicates not only to destroy resin and asphaltene molecules with a 2-fold decrease in their content, but also to increase the content of iso-structure alkanes with high octane number in light fuel fractions boiling up to 300 °C, also lead to a 60–70 % decrease in the viscosity of converted oil.

Keywords: extra heavy oil, catalytic cracking, iron-containing aluminosilicate, SARA, chromatography, rheology.



лых нефтей в Волго-Уральском нефтегазоносном бассейне, по данным Татарского геологоразведочного управления ОАО «Татнефть», составляют, порядка 4 млрд тонн [1]. Более половины из них сосредоточено в недрах Республики Татарстан [2]. В связи с этим особый интерес приобретают научные исследования, направленные на создание новых и адаптацию существующих технологий их подготовки и глубокой каталитической переработки [3–5].

Проблема применения в технологиях переработки сверхтяжелых нефтей дорогостоящих катализаторов обуславливающую необходимость разработки способа их извлечения из конечных продуктов, как правило, решается использованием дешевых природных каталитически активных соединений, регенерация которых нецелесообразна. В работах [6–7] авторами показан одностадийный крекинг мазутов с высокой степенью конверсии в светлые нефтепродукты с каталитическими системами на основе природных цеолитов и глин. Тяжелые остаточные фракции, полученные в результате атмосферно-вакуумной перегонки upgrading сверхтяжелой нефти содержащие отработанные частицы природных катализаторов могут быть вовлечены в производство вяжущих материалов для приготовления дорожных покрытий [8–10].

В настоящее время в качестве катализаторов крекинга высокомолекулярных соединений тяжелых нефтей всё больше изучаются алюмосиликаты, цеолиты и переходные металлы [11–15]. В свою очередь, слоистые силикаты имеют двумерную систему каналов, сопоставимую с цеолитами, что делает их поверхность внутри пор и в межслоевом пространстве доступной как для крупных, так и относительно меньших углеводородных молекул. Кислотный характер самих слоистых силикатов связан с наличием в них центров Брэнстеда, являющихся донорами протонов, и Льюиса, являющихся акцепторами электронной пары. Наличие центров Льюиса обеспечивается за счет интеркалированного катиона металла. Таким образом, одним из современных направлений разработок каталитических систем на основе алюмосиликатов стало внедрение «гостевых» молекул, представляющих собой каталитически активные центры в молекулы «хозяина» слоистых силикатов природного или искусственного происхождения. Интеркалированием слоистых силикатов различными комплексами металлов достигается варьирование в широком интервале структурных параметров: удельная площадь поверхности, объем микро- и мезопор, распределение пор по размерам. Внедрение в слои силикатов определенных катионов металлов, может привести к увеличению каналов, делая их шире, чем в цеолитах, что делает модифицированные алюмосиликаты удобным носителем каталитически активных соединений крекинга молекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей, которые не могут проникнуть в систему пор цеолитов.

Работа посвящена изучению влияния структурных параметров железосодержащих природных алюмосиликатов на состав и реологические свойства переработанной сверхтяжелой нефти в среде перегретого пара в интервале температур 355–375 °С и давлений 9,6–14,4 МПа.

В работе показана возможность использования природных модифицированных железосодержащих алюмосиликатов для переработки сверхтяжелых нефтей в кондиционное углеводородное сырье, обладающее низкой вязкостью, сниженным количеством смол и асфальтенов с высоким содержанием в топливных фракциях алканов изо-строения.

2. Методы

2.1. Материалы

В качестве типичных представителей сверхтяжелых нефтей, отличающихся высоким содержанием нафтеноароматических, полиароматических соединений, смол и асфальтенов были выбраны нафтиды, залегающие в терригенных отложениях роудского яруса расположенного на западном склоне Южно-Татарского свода Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Основным объектом исследования служила высокосернистая сверхтяжелая нефть типа Б² Ашальчинского месторождения, имеющая плотность 0,9857 г / см³. Для её извлечения компанией ПАО «Татнефть» используется технология паро-гравитационного воздействия на пласт с применением пары горизонтальных скважин (SAGD). Извлеченная сверхтяжелая нефть для обезвоживания и обессоливания поступает на установку подготовки высокосернистой нефти УПСВ-7 «Ашальчи». Последующая переработка подготовленной на УПСВ-7 сверхтяжелой нефти на нефтеперерабатывающем заводе усложняет работу атмосферно-вакуумных колонн и приводит к высоким расходам на дорогостоящие водород и катализаторы вторичных процессов, призванных увеличить глубину переработки и повышение качества получаемых продуктов. Таким образом, приоритетным направлением на начальном этапе переработки сверхтяжелой нефти является её переработка в кондиционное углеводородное сырье.

В качестве одноразовых природных катализаторов для облагораживания сверхтяжелой нефти в работе использовалась глина, содержащая 98 % масс. монтмориллонита, представляющего собой алюмосиликат слоистой структуры. В ранее проведенных работах нами была показана целесообразность использования оксидов железа в процессе крекинга тяжелой нефти в среде перегретого пара с



целью увеличения содержания насыщенных углеводородов в переработанной нефти и снижения её вязкости [16–18], так же были подобраны оптимальные термодинамические параметры процесса. Модификация алюмосиликата осуществлялась при постоянном перемешивании и при комнатной температуре в течение 1 часа путем добавления в его 1 % суспензию 0,05 М раствора хлорида гидроксокаатиона ацетата железа (III) до получения соотношения железа к алюмосиликату 0,005 моль / 1 грамм по методике, описанной в работе [19]. Исходный алюмосиликат, использующийся во 2 эксперименте, был получен путем прокаливания при 450 °С в течение 2,5 ч в воздушной среде. Образец интеркалированного алюмосиликата использующийся в 3 эксперименте был предварительно прокален при 450 °С в течение 2,5 ч в кислородной среде. Железосодержащий алюмосиликат, использующийся в 4 эксперименте, был получен прокаливанием при 450 °С в течение 2,5 ч в среде водорода. Состав и структурные параметры алюмосиликатов представлены на рисунках 1 и 2. В результате прокаливания гидроксокаатионы железа, внедренные в межслоевое пространство алюмосиликатных слоев, превращаются в оксид железа Fe₂O₃, который образует периодическую столбчатую систему и, сшивая силикатные слои, образуют нанопористую структуру. Модификация исходного алюмосиликата приводит к увеличению содержания Fe₂O₃ с полной заменой Na в межслойном пространстве (рис. 1).

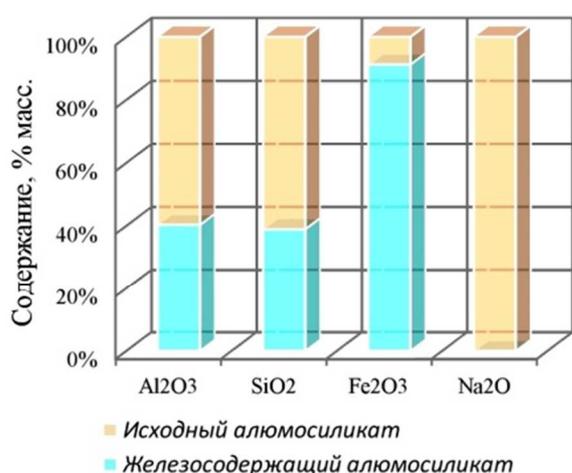


Рисунок 1 – Химический состав исходного и железосодержащего алюмосиликата

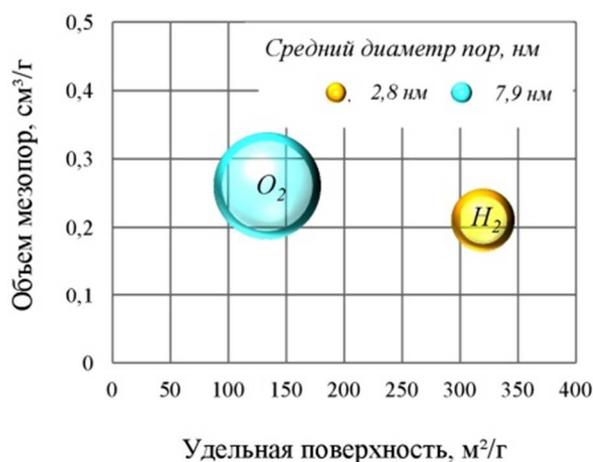


Рисунок 2 – Данные порометрии железосодержащего алюмосиликата, прокаленного в среде O₂ и H₂

Уменьшение удельной поверхности железосодержащего алюмосиликата после прокаливания в среде водорода с 320 до 134 м² / г вызвано частичным разрушением межслоевого пространства, вследствие уменьшения степени окисления железных частиц и их размеров, что в свою очередь способствовало образованию больших диаметров пор 8 нм, против 3 нм (рис. 2).

2.2. Экспериментальная часть

Эксперименты по крекингу сверхтяжелой нефти в присутствии железосодержащих алюмосиликатов при высоких температурах и давлениях проводили в закрытой системе (в автоклаве) в изотермическом режиме (рис. 3). Лабораторная установка представляла собой реакторный блок, который включал в себя непосредственно сам реактор R-101 (автоклав), оснащенный электрической печью (Н-101), тремя термopарами (ТЕ), манометром (PG), вентилем тонкой регулировки для сброса газа в атмосферу (рис. 4). Сам реактор (автоклав) представлял собой цилиндрический вертикальный пустотельный аппарат объемом 230 см³.

Исходную реакционную смесь готовили следующим образом: сначала смешивали сверхтяжелую нефть с алюмосиликатами в количестве 1 % масс. на нефть, затем полученную суспензию смешивали с водой в соотношении 2 : 1 до образования эмульсии. Полученную эмульсию загружали в реактор. С ростом температуры увеличивалось давление, вода переходила в состояние перегретого пара, растворяясь в нефти, обеспечивая равномерный разогрев реакционной смеси по всему объему реактора. Время достижения заданных термобарических условий эксперимента составляло 40 мин, выбранные условия выдерживались в течение 2,5 часов. По истечению заданного времени, нагрев отключали, реактор остужали естественным путем до комнатной температуры, затем выгружали конечные продукты превращения, отделяли воду, анализировали полученную нефть.

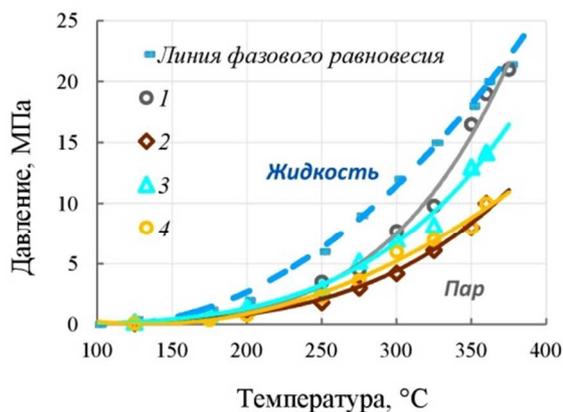


Рисунок 3 – Термодинамические параметры эксперимента

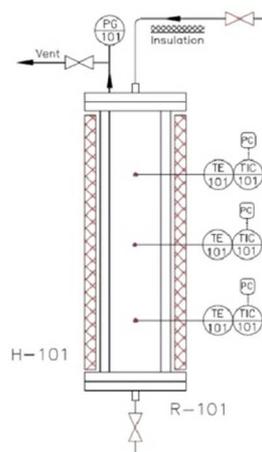


Рисунок 4 – Опытно-лабораторная установка

2.3. Анализ продуктов

Отделение переработанной нефти от алюмосиликатов проводилось в аппарате Сокслета с использованием смеси растворителей: хлороформа, толуола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1 : 1 : 1.

Далее переработанная нефть и исходная сверхтяжелая нефть были разделены методом *SARA анализа* на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов из переработанной нефти проводилось 40-кратным количеством *n*-гексана. Деасфальтированная нефть была разделена методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием альфа оксида алюминия, предварительно осушенного при температуре 420 °С. В результате из деасфальтированной нефти были получены насыщенные углеводороды, элюированные гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта в равных пропорциях.

Углеводородный состав выделенных насыщенных и ароматических углеводородов был определен методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ / МС) на газовом хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000.2» с масс-селективным ISQ детектором и программным обеспечением *Xcalibur* для идентификации индивидуальных углеводородов. На основании данных ГХМС были рассчитаны хроматографические коэффициенты отражающие особенности изменения углеводородного состава переработанной нефти.

Реологические исследования образцов исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти проводилось на реометре *Haake RheoStress 6000* с использованием измерительной ячейки «конус-плоскость» с диаметром 35 мм и углом конуса 2° в диапазоне скоростей сдвига от 0.0009906 до 800 с⁻¹, в интервале температур от 20 до 80 °С. По измеренным сдвигающим напряжениям и скорости сдвига вычислялась динамическая вязкость [20]. По кривым течения определяли вязкость ньютоновского течения (η_{min}) и индекс аномалии вязкости θ равный отношению η_{max} / η_{min} , где η_{max} – структурная вязкость.

3. Результаты и обсуждения

3.1 SARA анализ

Общей особенностью крекинга сверхтяжелой нефти в закрытой системе при температуре 375 °С и давлении 21 МПа, в среде перегретого пара (опыт 1) является преимущественное протекания реакций деструкции асфальтеновых компонентов в среднем на 4 % масс. с увеличением содержания насыщенных углеводородов (табл. 1). Наличие исходных алюмосиликатов в реакционной среде второго эксперимента, осуществленного при пониженной температуре 355 °С и давлении 9,6 МПа, приводит к наибольшему снижению в продуктах содержания асфальтенов (до 6,09 % масс.). Также в ходе второго эксперимента деструкции подвергаются и смолы, при этом происходит увеличение не только насыщенных, но и ароматических углеводородов на 5,6 и 6,3 % масс., соответственно. Использование Fe-содержащего алюмосиликата с развитой удельной поверхностью 320 м² / г, но с меньшим диаметром пор (2,77 нм) в схожих аналогичных термобарических условиях крекинга вкупе со снижением содержания асфальтенов приводит к накоплению в продуктах смол (их содержание увеличивается с 22,64 до 27,09 % масс.) и ароматических углеводородов. Использование железосодержащего алюмосиликата в опыте 4 с меньшей удельной поверхностью 134 м² / г и большим диаметром пор (7,9 нм) приводит к наибольшему увеличению в конечном продукте ароматических углеводородов (на 3,8 % масс.) против насыщенных углеводородов (на 2,8 % масс.) и смол (на 2,0 % масс.) на фоне снижения количества асфальтенов (на 8,5 % масс.) по сравнению с исходной сверхтяжелой нефтью.



Таблица 1 – Групповой состав исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти в гидротермальных условиях

№ опыта	Образец	Состав группы, % масс.			
		Насыщ. у/в	Ароматика	Смолы	Асфальтены
	Исходная сверхтяжелая нефть	27,73	34,38	22,64	15,25
1	Опыт при 375 °С, 21.0 МПа	31,77	33,76	23,15	11,32
2	Исходный алюмосиликат, Опыт при 355 °С, 9.6 МПа	33,33	40,06	20,52	6,09
3	Железосодержащий алюмосиликат, Опыт при 360 °С, 14.4 МПа	28,81	36,86	27,09	7,24
4	Железосодержащий алюмосиликат, Опыт при 350 °С, 10.0 МПа	30,56	38,14	24,59	6,71

В выбранных термодинамических условиях каталитического крекинга наибольшей степенью превращения смол и асфальтенов сверхтяжелой нефти обладает исходный алюмосиликат. Можно сделать вывод, что деструкция смол и асфальтенов сверхтяжелой нефти происходит преимущественно на поверхности железосодержащих алюмосиликатов, в то время как поровое пространство для них не доступно.

3.2 Углеводородный состав

Хроматограммы насыщенных углеводородов продуктов крекинга сверхтяжелой нефти в присутствии алюмосиликата отличаются от таковой для исходной нефти и продукта опыта 1 (рис. 5) большей интенсивностью пиков, относящихся к изопреноидным алканам состава nC_{11} – nC_{18} (рис. 6). В области элюирования высококипящих алканов nC_{21} – nC_{28} основные пики приходятся на n -алканы состава nC_{21} – nC_{25} , за исключением продукта опыта 3, осуществленного с железосодержащим алюмосиликатом, обладающим развитой удельной поверхностью $320 \text{ м}^2 / \text{г}$ и меньшим диаметром пор $2,8 \text{ нм}$. Пристан (Pr) и фитан (Ph) являются наиболее термически устойчивыми нефтяными углеводородами, в продуктах крекинга сверхтяжелой нефти в присутствии железосодержащего алюмосиликата сохраняется их достаточно высокая концентрация относительно n -алканов состава C_{17} и C_{18} (рис. 6).

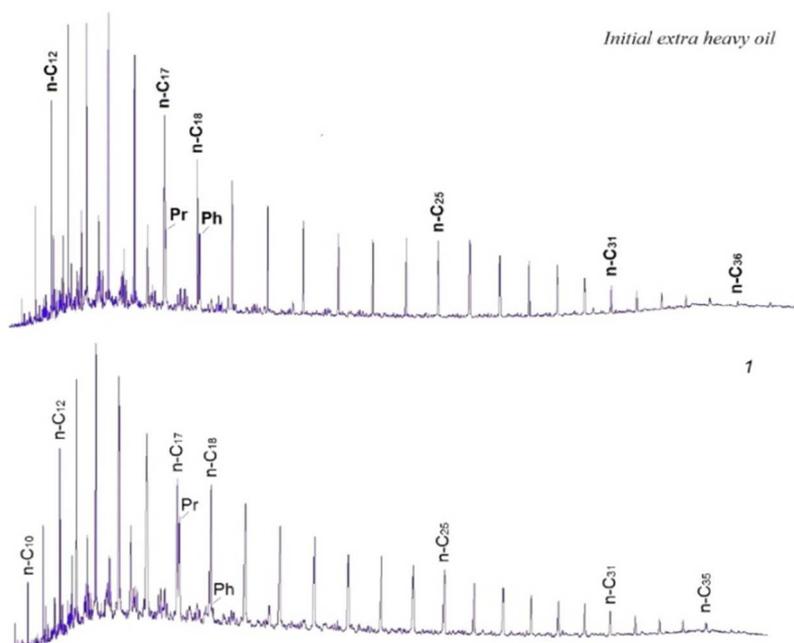


Рисунок 5 – Хроматограммы фракции насыщенных углеводородов исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти в гидротермальных условиях

Присутствие алюмосиликатов в реакционной среде приводит к разрушению не только крупных молекул смол и асфальтенов сверхтяжелой нефти (табл. 1), но и высокомолекулярных алканов линейного строения с образованием соединений изо-строения состава iC_{10} – iC_{18} , элюирующихся в низкотемпературной области хроматограммы (рис. 6). Интересным представляется сходство селективности полученных железосодержащих алюмосиликатов к n -алканам состава nC_{12} – nC_{25} с



Pt-содержащими алюмосиликатами, описанными в работе [21], проявляющими каталитическую активность к n-алканам состава nC₁₉–nC₃₈.

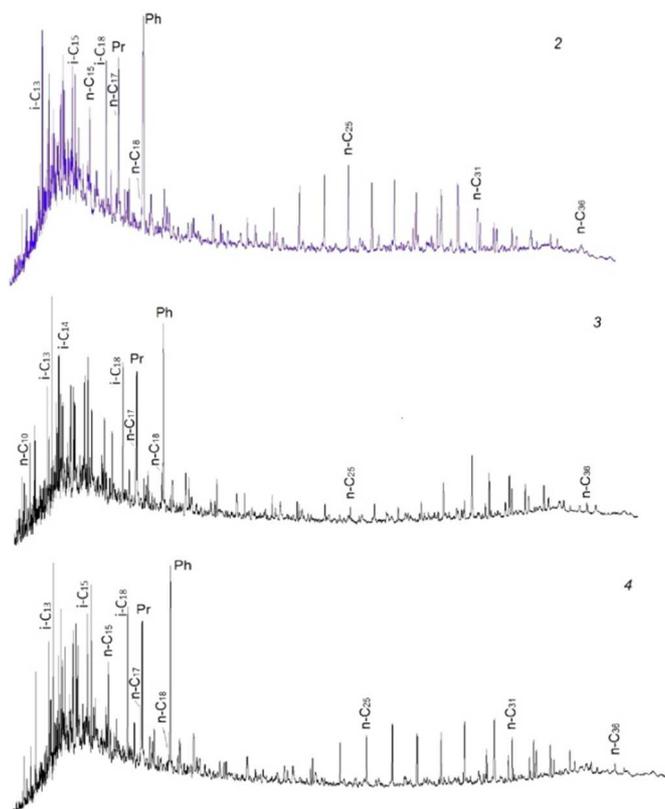


Рисунок 6 – Хроматограммы фракции насыщенных углеводородов

При крекинге сверхтяжелой нефти при температуре 375 °С и давлении перегретого пара 21 МПа в насыщенных углеводородах продуктов эксперимента 1 максимум молекулярно-массового распределения n-алканов приходится на nC₁₃ и nC₁₄, так же увеличивается содержание алканов nC₁₀ и nC₁₁ (рис. 7). Отношение (Pr + Ph) / (nC₁₇ + nC₁₈) менее единицы указывает на преобладание в составе продукта опыта 1 n-алканов над i-алканами (рис. 8).

В продуктах крекинга сверхтяжелой нефти в присутствии исходного алюмосиликата пик молекулярно-массового распределения n-алканов смещается с nC₁₃–nC₁₆ в область низкомолекулярных гомологов nC₁₁–nC₁₄, снижается количество n-алканов состава C₁₈–C₂₃ (рис. 7). При крекинге сверхтяжелой нефти в присутствии железосодержащего алюмосиликата соотношения $\Sigma(nC_{27}–nC_{31}) / \Sigma(nC_{15}–nC_{19})$ увеличивается с 0,2 до 0,8. Значение отношения (Pr + Ph) / (nC₁₇ + nC₁₈) более единицы указывает на преобладание в составе разветвлённых алканов над n-алканами (рис. 8).

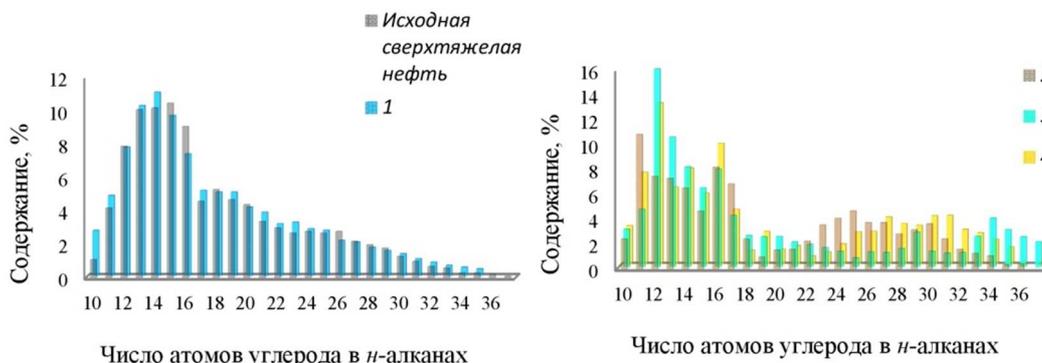


Рисунок 7 – Молекулярно-массовое распределение n-алканов

Таким образом, алюмосиликаты при крекинге сверхтяжелой нефти в среде перегретого пара приводят к разрушению алканов линейного строения и накоплению алканов изо-строения во фракциях, выкипающих до 300 °С (начальная область на хроматограммах до пика пристана Pr). Введение железа в межслоевое пространство исходного алюмосиликата и изменение параметров пор при прокаливании оказывает влияние на селективность протекающих реакций разрушения n-алканов различного состава (рис. 7).

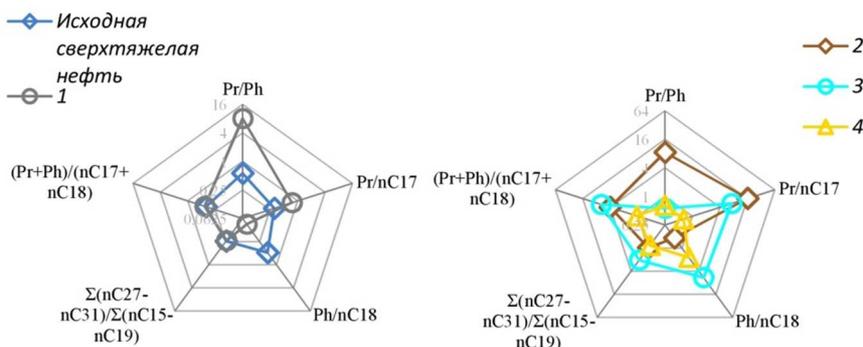


Рисунок 8 – Хроматографические коэффициенты

3.3 Реология

Для сверхтяжелых нефтей характерны предельные напряжения сдвига, проявляющиеся в снижении вязкости до определенного предела, обусловленного началом разрушения имеющихся в системе надмолекулярных структур с переходом от аномального к ньютоновскому течению (когда вязкость нефти не зависит от напряжения сдвига), что наблюдается на реологических кривых при 20 °С (рис. 9). При минимальных значениях напряжения сдвига, вязкость исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти является переменной величиной, в этом случае течение характеризуется структурной (эффективной) вязкостью, что указывает на их реологическое поведение, как неньютоновских жидкостей при напряжении сдвига до 0,01 Па. На изменение вида реологических кривых исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти в ходе опыта 1 от переработанной нефти в опытах 2–4 связано с содержанием в составе n-алканов и их молекулярно-массовым перераспределением. Во всем исследуемом интервале температур для переработанной нефти наблюдается большее снижение вязкости при скорости сдвига в области ньютоновского течения, при напряжении сдвига 800 с⁻¹ (рис. 10). Снижение вязкости переработанной нефти по сравнению с исходной сверхтяжелой нефтью связано с уменьшением содержания в них асфальтенов и смол веществ, увеличением количества насыщенных и ароматических углеводородов (табл. 1). Более высокой вязкостью 5,8 Па·с обладает исходная нефть, наименьшей вязкостью 1,6 Па·с обладает переработанная нефть в присутствии исходного алюмосиликата. Использование железосодержащего алюмосиликата при крекинге сверхтяжелой нефти приводит к снижению вязкости переработанной нефти на 60 %, до 2,8 Па·с.

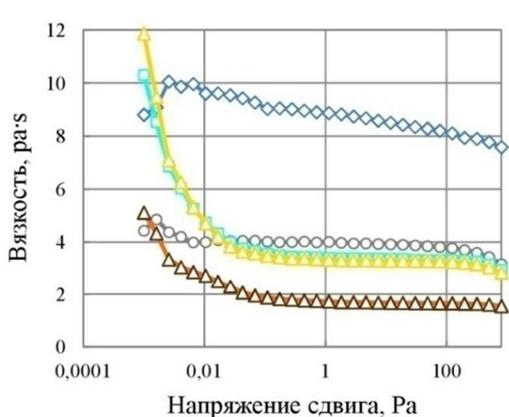


Рисунок 9 – Реологические кривые исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти

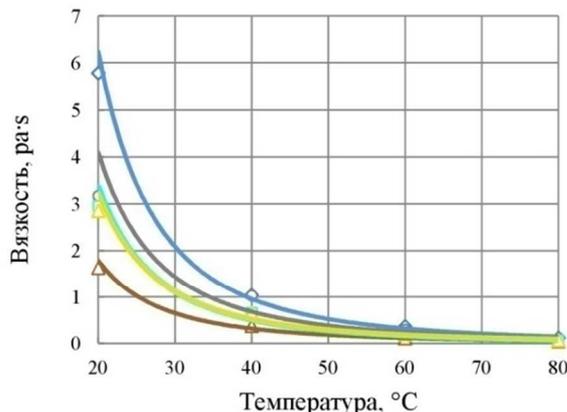


Рисунок 10 – Зависимость вязкости исходной сверхтяжелой нефти и переработанной нефти

По значениям структурной вязкости (η_{max}) и вязкость ньютоновского течения (η_{min}) был рассчитан индекс аномалии вязкости θ равный отношению η_{max}/η_{min} , отражающий устойчивость структур к сдвиговым деформациям (рис. 11).

Переработанная нефть в присутствии исходного и железосодержащего алюмосиликатов различаются температурами 60 и 80 °С, при которых происходит повышение индекса аномалии вязкости θ более чем в 2 раза. Повышение θ указывает на снижение устойчивости переработанной нефти к сдвиговым деформациям, обусловленной изменениями в качественном и количественном составе.

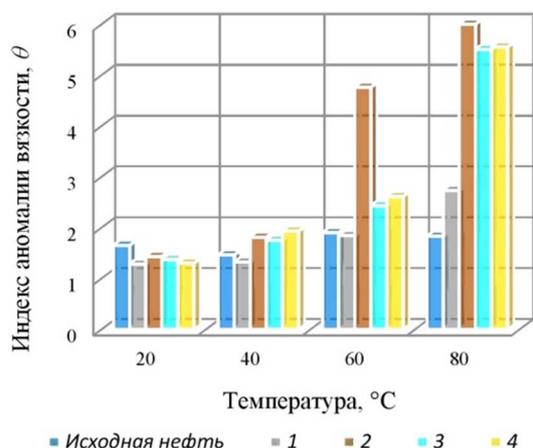


Рисунок 11 – Зависимость индекса аномалии вязкости от температуры

4. Заключение

Переработанная нефть в среде перегретого пара в интервале температур 355–375 °С и давлений 9,6–14,4 МПа в присутствии алюмосиликатов характеризуются увеличением содержания насыщенных углеводородов с заметным снижением содержания асфальтенов и смол. Наибольшее снижение вязкости на 70 %, по сравнению с исходной сверхтяжелой нефтью, наблюдается у переработанной нефти в присутствии исходного алюмосиликата. Наличие в реакционной среде крекинга сверхтяжелой нефти в присутствии алюмосиликата приводит к заметному разложению алканов линейного строения, с накоплением в переработанной нефти алканов изо-строения. Отличительной особенностью крекинга сверхтяжелой нефти в присутствии железосодержащего алюмосиликата с диаметром пор 7,9 нм является значительная деструкция n-алканов состава nC_{24} – nC_{29} . Проведенные исследования показывают потенциальную возможность использования алюмосиликата и их модифицированных аналогов для первичного крекинга сверхтяжелых нефтей с целью получения качественного углеводородного сырья для нефтеперерабатывающих заводов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 (0674-2020-0005 Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии)

Литература:

1. Influence of Metal Oxides and Their Precursors on the Composition of Final Products of Aquathermolysis of Raw Ashalchin Oil / S.M. Petrov [et al.] // Processes. – 2021. – Vol. 9. – №. 2. – P. 256.
2. The transformation of high-viscosity oil of carbonate rock in the presence of CO [AcAc] 3 catalyst in a vapor-air medium / A. Nosova [et al.] // Petroleum Science and Technology. – 2018. – Vol. 36. – №. 13. – P. 1001–1006.
3. Composition of Oils of Carbonate Reservoirs in Current and Ancient Water—Oil Contact Zones / G.P. Kayukova [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2015. – Vol. 51. – №. 1. – P. 117–126.
4. Galadima A., Muraza O. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2018. – Vol. 61. – P. 265–280.
5. High silica REHY zeolite with low rare earth loading as high-performance catalyst for heavy oil conversion / X. Gao [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 413. – P. 254–260.
6. Natural Aluminosilicate-based Y Zeolite for Catalytic Cracking of n-Hexadecane / I. Khatrin [et al.] // Makara Journal of Science. – 2020. – Vol. 24. – №. 2. – P. 3.
7. Бекешев М.М., Ибрашева Р.Х., Цветкова И.В. Крекинг парафинистого мазута на катализаторах из природных алюмосиликатов // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – №. 2.
8. Lakhova A. I. et al. Impact of the Group Content on the Properties of Bitumen of Different Grades // Research Journal of Applied Sciences. – 2015. – Vol. 10. – №. 12. – P. 917–921.
9. Effect of modification of a copolymer of ethylene with vinyl acetate on the performance of cement and asphalt concrete based on it / R.R. Zakieva [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2015. – Vol. 51. – №. 5. – P. 480–486.
10. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L.R. Baibekova [et al.] // International Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 11. – №. 5. – P. 593–599.
11. Experimental investigation of aluminosilicate nanoparticles for enhanced recovery of waxy crude oil / T. Wijayanto [et al.] // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 33. – №. 7. – P. 6076–6082.
12. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes / J. Ding [et al.] // ACS nano. – 2013. – Vol. 7. – №. 12. – P. 11004–11015.
13. A new composite consisting of Y zeolite and ZrO₂ for fluid catalytic cracking reaction / W. Liu [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 200. – P. 108317.



14. Hamidi R., Khoshbin R., Karimzadeh R. A new approach for synthesis of well-crystallized Y zeolite from bentonite and rice husk ash used in Ni-Mo/Al₂O₃-Y hybrid nanocatalyst for hydrocracking of heavy oil // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – Vol. 32. – №. 2. – P. 524–534.
15. Characterization and cracking performance of zirconium-modified Y zeolite / S. Yu [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 148. – P. 106171.
16. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals / A. Lakhova [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 153. – P. 385–390.
17. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water / S.M. Petrov [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 159. – P. 497–505.
18. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system / G.P. Kayukova [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – №. 2. – P. 773–783.
19. Synthesis of fe-pillared interlayered clays and its application for the catalytic cracking of alkanes / Jr A.A. Shinkarev [et al.] // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*. – 2018. – Vol. 18. – №. 1.4. – P. 859–866.
20. Conversion of extra-heavy Ashal'chinskoe oil in hydrothermal catalytic system / I.M. Abdrafikova [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – Vol. 55. – №. 2. – P. 104–111.
21. Превращение n-парафинов с 19-с 38 в компоненты керосиновых и дизельных топлив на Pt-содержащем аморфном алюмосиликате / С.В. Лысенко [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2015. – Т. 56. – №. 6.

References:

1. Influence of Metal Oxides and Their Precursors on the Composition of Final Products of Aquathermolysis of Raw Ashalchin Oil / S.M. Petrov [et al.] // *Processes*. – 2021. – Vol. 9. – №. 2. – P. 256.
2. The transformation of high-viscosity oil of carbonate rock in the presence of CO [AcAc] 3 catalyst in a vapor-air medium / A. Nosova [et al.] // *Petroleum Science and Technology*. – 2018. – Vol. 36. – №. 13. – P. 1001–1006.
3. Composition of Oils of Carbonate Reservoirs in Current and Ancient Water—Oil Contact Zones / G.P. Kayukova [et al.] // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – Vol. 51. – №. 1. – P. 117–126.
4. Galadima A., Muraza O. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – Vol. 61. – P. 265–280.
5. High silica REHY zeolite with low rare earth loading as high-performance catalyst for heavy oil conversion / X. Gao [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 413. – P. 254–260.
6. Natural Aluminosilicate-based Y Zeolite for Catalytic Cracking of n-Hexadecane / I. Khatri [et al.] // *Makara Journal of Science*. – 2020. – Vol. 24. – №. 2. – P. 3.
7. Bekeshev M.M., Ibrasheva R.H., Tsvetkova I.V. Cracking paraffinaceous fuel oil on catalysts from natural aluminosilicates // *Bashkir Chemical Journal*. – 2020. – Vol. 27. – №. 2.
8. Lakhova A. I. et al. Impact of the Group Content on the Properties of Bitumen of Different Grades // *Research Journal of Applied Sciences*. – 2015. – Vol. 10. – №. 12. – P. 917–921.
9. Effect of modification of a copolymer of ethylene with vinyl acetate on the performance of cement and asphalt concrete based on it / R.R. Zakieva [et al.] // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – Vol. 51. – №. 5. – P. 480–486.
10. Polymer additive influence on composition and properties of bitumen polymer compound / L.R. Baibekova [et al.] // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 11. – №. 5. – P. 593–599.
11. Experimental investigation of aluminosilicate nanoparticles for enhanced recovery of waxy crude oil / T. Wijayanto [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – №. 7. – P. 6076–6082.
12. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes / J. Ding [et al.] // *ACS nano*. – 2013. – Vol. 7. – №. 12. – P. 11004–11015.
13. A new composite consisting of Y zeolite and ZrO₂ for fluid catalytic cracking reaction / W. Liu [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – Vol. 200. – P. 108317.
14. Hamidi R., Khoshbin R., Karimzadeh R. A new approach for synthesis of well-crystallized Y zeolite from bentonite and rice husk ash used in Ni-Mo/Al₂O₃-Y hybrid nanocatalyst for hydrocracking of heavy oil // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – Vol. 32. – №. 2. – P. 524–534.
15. Characterization and cracking performance of zirconium-modified Y zeolite / S. Yu [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 148. – P. 106171.
16. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals / A. Lakhova [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 153. – P. 385–390.
17. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water / S.M. Petrov [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 159. – P. 497–505.
18. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system / G.P. Kayukova [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – №. 2. – P. 773–783.
19. Synthesis of fe-pillared interlayered clays and its application for the catalytic cracking of alkanes / Jr A.A. Shinkarev [et al.] // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*. – 2018. – Vol. 18. – №. 1.4. – P. 859–866.
20. Conversion of extra-heavy Ashal'chinskoe oil in hydrothermal catalytic system / I.M. Abdrafikova [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – Vol. 55. – №. 2. – P. 104–111.
21. Conversion of n-paraffins from 19-с 38 into components of kerosene and diesel fuels on Pt-containing amorphous aluminosilicate / S.V. Lysenko [et al.] *Series 2. Chemistry*. – 2015. – Vol. 56. – №. 6.