

М. Р. Султанова (асс.), С. Р. Сахибгареев (к.х.н., доц.),
И. М. Борисов (д.х.н., проф.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)

ВЛИЯНИЕ ХЛОРАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКИ НА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

M. R. Sultanova, S. R. Sakhibgareev, I. M. Borisov, A. D. Badikova

EFFECT OF A CHLORALUMINATE ADDITIVE ON THERMOCATALYTIC TRANSFORMATIONS OF A HYDROCARBON MIXTURE SIMULATING THE COMPOSITION OF HEAVY OIL FEEDSTOCK

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

Рассмотрены термодеструкционные превращения углеводородов тяжелого нефтяного сырья в присутствии новой металлокомплексной каталитической системы с активным компонентом в виде тетрахлоралюминатного комплекса (NaAlCl_4) в количестве 10% мас., нанесенного на глубокодекатионизированный цеолит HYmm с микро-, мезо-, макропористой иерархической структурой по сравнению с термодеструкцией на исходном носителе без активного компонента при температуре процесса от 450 до 550 °C и времени контакта сырья с каталитической системой от 1 до 11 с. Установлена зависимость влияния металлокомплексной добавки на каталитическую активность катализатора в термодеструкционных превращениях смеси декалина, гексадекана и нафталина, моделирующих циклоалкановые, парафиновые и ароматические структурные фрагменты компонентов высококипящего нефтяного сырья.

Ключевые слова: ароматические соединения; высококипящее нефтяное сырье; металлокомплексная добавка; модельные углеводороды; парафины; тетрахлоралюминатный комплекс; углеводородные фракции; цеолитсодержащий носитель; циклоалканы

This research focuses on the thermal catalytic transformations of hydrocarbons simulating the component composition of heavy petroleum feedstocks in the presence of a new metal complex catalytic system, where the active component is a tetrachloroaluminate complex (NaAlCl_4) at 10% by weight, supported on a deeply decationized HYmm zeolite with a hierarchical structure: micro-, meso-, and macroporous, acting as a support. The thermal degradation efficiency was compared with that of the original support without modification, with the process temperature varying from 450 to 550 °C and the contact time of the feedstock with the catalytic system from 1 to 11 s. Based on the empirical data, the effect of the metal complex additive at 10% by weight was determined. to the HYmm carrier on the catalytic activity of the catalyst in thermocatalytic transformations of a mixture of decalin, hexadecane and naphthalene, simulating cycloalkane, paraffin and aromatic structural fragments of the components of high-boiling petroleum feedstock.

Key words: aromatic compounds; cycloalkanes, paraffins; high-boiling petroleum feedstock; hydrocarbon fractions; metal complex additive; model hydrocarbons; tetrachloroaluminate complex; zeolite-containing carrier

В условиях истощения запасов легкой нефти критически важным становится вовлечение в переработку высококипящего нефтяного сырья (тяжелых вакуумных газойлей, мазутов, битумов). Традиционные термические методы их облагораживания требуют высоких энергозатрат и сопровождаются интенсивным коксообразованием. В настоящее время в нефтеперерабатывающей отрасли все большее внимание уделяется глубокой переработке нефти с привлечением эффективных и селективных каталитических систем. Исследование на модельных компонентах необходимо для детального понимания механизмов разрыва химических связей в сложных структурах компонентов высококипящего нефтяного сырья.

Высококипящее нефтяное сырье представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из множества соединений различного пространственного строения^{1, 2}. Основу их молекулярного строения формируют циклоалкановые (нафтенные) кольца, ароматические ядра различной степени конденсации и длинные алифатические (парафиновые) цепи^{3, 4}. Особую сложность в структуру тяжелых нефтяных остатков приносят гетероатомные соединения, в которых наряду с углеродом и водородом присутствуют атомы серы, азота и кислорода^{5, 6}. Эти элементы встроены в циклы и цепочки в виде сульфидов, тиофенов, пирролов или карбоновых кислот, что значительно повышает полярность молекул и способствует образованию устойчивых ассоциатов. Кроме того, наличие металлоорганических комплексов (порфиринов ванадия и никеля) в составе этих структур не только осложняет переработку, но и ведет к быстрому отравлению стандартных катализаторов⁷.

На сегодняшний день каталитический крекинг остается одним из ключевых и наиболее востребованных процессов вторичной переработки нефти. Его преимущество перед термическими методами заключается в высокой энергоэффективности и способности селективно направлять реакции в сторону образования ценных высокооктановых компонентов бензина и легкого газойля^{8, 9}. В настоящее время наблюдается активная интенсификация данного процесса, обусловленная необходимостью вовлечения в переработку нетрадиционного тяжелого сырья и поиском инновационных каталитических систем, способных эффективно подвергать деструкции большие высокомолекулярные молекулы различного строения^{10, 11}.

Каталитический крекинг протекает, как правило, через цепные реакции карбокатионов, в то время как процессы, основанные на термическом крекинге, протекают через цепные реакции свободных радикалов. Реакционная способность раз-

личных классов углеводородов с точки зрения каталитического и термического крекинга возрастает с увеличением молекулярной массы и следует порядку: *n*-алканы (алканы) → циклические алканы (нафтены) → алкилбензолы → нафтоароматические соединения. Полициклические ароматические углеводороды являются наименее реакционноспособными отдельными углеводородами¹².

Во многих работах^{13–15} показаны термокаталитические превращения индивидуальных углеводородов, моделирующих компонентный состав тяжелого нефтяного сырья. Так в работе¹⁶ показаны термокаталитические превращения двухкольцевого циклопарафина (декалина), в отсутствие и присутствии катализаторов USY с различными размерами кристаллитов цеолита в реальных условиях каталитического крекинга при варьировании температуры и времени контакта сырья с каталитической системой. Установлено, что декалин подвергается таким реакциям, как раскрытие кольца, протолитический крекинг, изомеризация, перенос водорода и трансалкилирование. Разработана гетерогенная кинетическая модель конверсии декалина, включающая термические эффекты, адсорбцию и явления, присущие каталитической реакции.

В нашей работе¹³ представлены результаты кинетического исследования термокаталитической деструкции декалина в присутствии металлокомплексной каталитической системы $\text{H}\gamma\text{mmm}$ с NaFeCl_4 , выступающего в качестве модельного соединения циклоалканов, характерных для состава тяжелого нефтяного сырья. Впервые предложена и обоснована кинетическая схема процесса, основанная на элементарных стадиях, включающих образование и последующее превращение первичных молекулярных продуктов. Показано влияние электрофильной добавки на основе неорганических хлоридов в термокаталитические превращения углеводородов.

Целью данной работы является исследование закономерностей термокаталитического превращения смеси модельных углеводородов – декалина, гексадекана и нафталина, моделирующих основные компоненты тяжелого нефтяного сырья, в частности мазута, в присутствии металлокомплексной каталитической системы $\text{H}\gamma\text{mmm}$ с 10% хлоралюминатной добавки и каталитической системы без модификации при варьировании технологических режимов проведения процесса.

Материалы и методы исследования

Термокаталитические превращения смеси модельных углеводородов проводили в присутствии двух опытных каталитических систем: металлокомплексной каталитической системы – на

основе цеолитсодержащего носителя HY_{mmmm} с активной хлоралюминатной добавкой (NaAlCl_4) в количестве 10% мас. и каталитической системы без электрофильной добавки (HY_{mmmm}).

Синтез активной добавки осуществляли в лабораторном реакторе путем спекания шихты исходных безводных солей в экимолярных количествах 1:1 – хлорида натрия (NaCl) марки «хч» и хлорида алюминия (AlCl_3) марки «ч». Для образования однородного расплава комплексной соли NaAlCl_4 выдерживали при температуре 313 ± 1 °С в течение 10–15 мин. в стеклянном реакторе. В дальнейшем синтезированный хлоралюминатный комплекс в виде расплава наносили на предварительно прокаленный при 400 °С активный носитель и охлажденный в эксикаторе в соотношении «добавка:носитель» = 1:9.

Методы исследования физико-химических свойств каталитических систем

Равновесные адсорбционные емкости опытных каталитических систем определяли с помощью лабораторного эксикатора, где определение полного насыщения образцов каталитических систем осуществлялась парами следующих адсорбатов: вода (для определения объема микропор), бензол (макропор), или *n*-гептан (мезопор) в стандартных условиях испытаний (20 °С и давлении - 1 атм). Образцы каталитических систем массой 0,2–0,3 г подвергали удалению адсорбированной влаги в муфельной печи при температуре 450 °С на протяжении 3 ч. После этого образцы в течение 30–40 с переносили в эксикатор с определенной концентрацией паров адсорбата. Время стадии полной адсорбции образцов составляла 36 ч.

Методика термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья в проточном реакторе

Термокаталитические превращения смеси модельных углеводородов проводили на опытной лабораторной установке, оснащенной проточным реактором, объем обогреваемой зоны которого составлял 200 см³. В качестве лабораторной трубчатой печи использовали РТФ 12/50/250. Предварительно разогретый тяжелый вакуумный газойль подавали в реактор с насыпным слоем каталитической системы при помощи перистальтического насоса типа РР-2-1Б. Часть газообразных продуктов термокаталитической деструкции в виде дистиллята конденсируется в системе холодильников и поступают в приемники, а несконденсированные газообразные соединения выводятся через ловушку в барабанный счетчик с жидкостным затвором. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

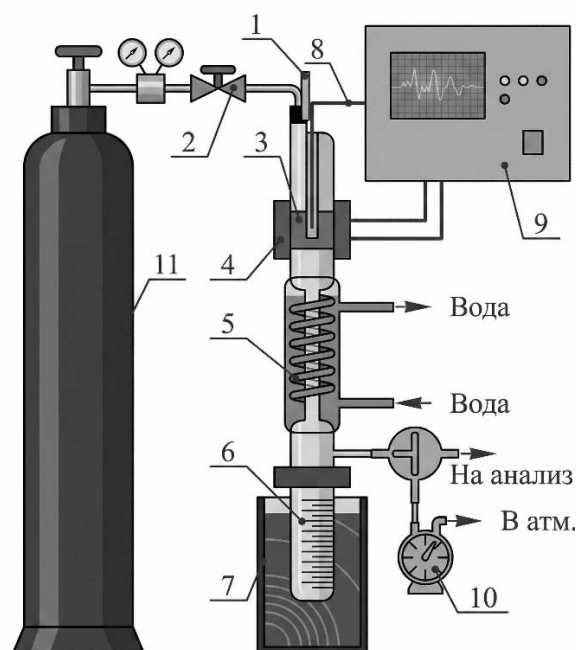


Рис. 1. Экспериментальная установка деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья в проточной системе: 1 – система ввода сырья; 2 – редуктор; 3 – реактор; 4 – электрическая печь; 5 – водяной холодильник; 6 – сборник дистиллята; 7 – сосуд для конденсации газообразных веществ; 8 – термопара; 9 – терморегулятор ТК-4к; 10 – газосчетчик барабанный ГСБ-400; 11 – баллон с инертным газом

Идентификацию газообразных соединений и определение концентрации анализируемых компонентов осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк - Кристалл 5000», а состав жидких продуктов на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020.

Обсуждение результатов

Для исследования распределения объемов пор по размерам изначально были проанализированы физико-химические характеристики металлокомплексной каталитической системы без модификации и с модификацией тетрахлоралюминатной добавкой в количестве 10% к носителю (табл. 1).

Таблица 1
Распределение пор по размерам в опытных образцах каталитических систем

Носитель	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$			
	микро-	мезо-	макро-	Σ
HY_{mmmm}	0.2072	0.1290	0.1662	0.5024
$\text{HY}_{\text{mmmm}}/\text{NaAlCl}_4$	0.1866	0.1474	0.2701	0.6041

Видно, что модифицирование поверхности тетрахлоралюминатным комплексом активного носителя приводит к незначительному уменьшению микропор – на 0.0206 см³/г, однако мезо- и макропоры, особенно макропоры, увеличиваются,

что приводит к увеличению и суммарного объема пор на $0.1017 \text{ см}^3/\text{г}$. Исходя из этого, можно утверждать, что промотирование поверхности цеолитсодержащего носителя тетраалюминатной добавкой способствует широкому распределению пор, начиная от микро- и заканчивая макропорами, что позволит эффективно подвергать термокаталитическому превращению углеводороды различного строения и размера.

В качестве сырья процесса каталитической крекинга была выбрана смесь углеводородов различного строения – декалин (ТУ 2415-289-05742746-95), гексадекан (ГОСТ 12525-85) и нафталин (ГОСТ 16106-2019), моделирующих циклоалкановые, парафиновые и ароматические структурные фрагменты компонентов высококипящего нефтяного сырья. Соотношение компонентов декалин : гексадекан : нафталин в % мас. было выбрано

41.9 : 38.58 : 12.32 с учетом взаимной растворимости углеводородов в смеси.

С целью оценки влияния хлоралюминатной добавки на эффективность и селективность термокаталитического превращения модельных углеводородов проведены экспериментальные исследования в присутствии каталитической системы без модификации и с 10% хлоралюминатной добавкой (температура 450–550 °С, время контакта сырья с каталитической системой 1–11 с, табл. 2, 3).

Из табл. 3 следует, что в опытах с модельной смесью углеводородов в присутствии катализатора $\text{H}\gamma\text{mm}/10\%\text{NaAlCl}_4$ в течение 11 с с ростом температуры от 400 до 550 °С выход углеводородной фракции $\text{C}_1\text{--C}_9$ возрастает в ряду и доходит до 81.50% мас. при температуре 550 °С и времени контакта 11 с, а при аналогичных условиях выход

Таблица 2

Зависимость выхода углеводородных фракций* $\text{C}_1\text{--C}_9$ и $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ в массовых долях (ω , %) на исходном немодифицированном цеолите

Тем- ра, °С	Время, с	$\text{C}_1\text{--C}_9$	алканы	из них изоал- каны	алкены	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$	алканы	из них изоал- каны	алке- ны	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\omega(\text{C}_1\text{--C}_9)/$ $\omega(\text{C}_{10}\text{--C}_{17})$
450	1	0.26	0.12	0.1	0.1	0.01	0.03	4.11	0.09	0.01	-	1.16	2.86	0.06
	3	3.32	2.57	2.22	0.35	0.32	0.08	8.35	0.24	0.02	-	2.88	5.23	0.40
	5	7.69	4.93	4.21	0.70	0.84	1.22	9.16	0.41	0.04	-	3.12	5.63	0.84
	7	13.03	7.41	6.33	0.83	1.11	3.68	7.97	0.5	0.08	-	2.12	5.35	1.63
	11	22.45	9.12	7.55	0.96	1.97	10.4	7.28	0.88	0.18	-	1.83	4.57	3.08
500	1	4.46	3.01	2.61	0.29	0.37	0.79	3.99	0.08	0.05	-	1.06	2.85	1.12
	3	12.84	7.51	6.53	0.70	1.09	3.54	8.04	0.23	0.08	-	2.25	5.56	1.60
	5	18.68	10.18	8.83	0.86	1.59	6.05	7.74	0.38	0.13	-	1.4	5.96	2.41
	7	26.10	12.76	10.82	1.00	2.22	10.12	7.63	0.5	0.19	-	1.27	5.86	3.42
	11	34.83	12.54	10.14	1.01	2.97	18.31	6.71	0.64	0.27	-	1.2	4.87	5.19
550	1	7.11	3.97	3.41	0.35	0.65	2.14	3.11	0.11	0.06	-	0.53	2.47	2.29
	3	21.3	10.6	9.11	0.84	1.90	7.96	7.04	0.39	0.17	-	1.24	5.41	3.03
	5	29.05	12.44	10.39	1.00	2.60	13.01	7.69	0.45	0.21	-	0.93	6.31	3.78
	7	36.54	13.59	10.98	1.11	3.29	18.55	7.39	0.53	0.26	-	0.97	5.89	4.94
	11	46.53	13.01	9.78	1.17	4.14	28.21	6.52	0.59	0.29	-	0.82	5.11	7.14

*Во фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ не включены массовые доли гексадекана, декалина и нафталина.

Таблица 3

Зависимость выхода углеводородных фракций* $\text{C}_1\text{--C}_9$ и $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ в массовых долях (ω , %) в присутствии катализатора $\text{H}\gamma\text{mm}/10\%\text{NaAlCl}_4$

Тем- ра, °С	Время, с	$\text{C}_1\text{--C}_9$	алка- ны	из них изоал- каны	алкены	цикло- алканы	арома- тические УВ	$\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$	алка- ны	из них изоал- каны	алке- ны	цикло- лоал- каны	арома- тические УВ	$\omega(\text{C}_1\text{--C}_9)/$ $\omega(\text{C}_{10}\text{--C}_{17})$
450	1	7.03	2.39	1.67	0.9	0.7	3.04	2.37	0.28	0.1	-	1.05	1.04	2.97
	3	14.60	6.10	4.37	2.19	1.52	4.79	4.63	0.69	0.32	-	1.7	2.24	3.15
	5	25.24	10.67	7.31	3.51	2.43	8.63	6.97	1.1	0.58	-	2.49	3.38	3.62
	7	35.65	14.08	9.33	4.61	3.15	13.81	7.45	1.2	0.72	-	2.34	3.91	4.79
	11	49.92	18.69	11.73	6.24	3.74	21.25	5.86	1.24	0.82	-	1.74	2.88	8.52
500	1	9.97	3.54	2.5	1.11	0.98	4.34	2.87	0.43	0.17	-	1.22	1.22	3.47
	3	27.76	10.97	7.61	3.52	2.47	10.8	7.66	1.08	0.51	-	2.63	3.95	3.62
	5	40.10	16.01	10.79	5.02	3.29	15.78	9.45	1.28	0.74	-	2.98	5.19	4.24
	7	54.78	20.33	13.33	6.70	4.08	23.67	8.98	1.28	0.90	-	2.28	5.42	6.10
	11	66.35	22.46	14.18	7.52	4.43	31.94	6.50	1.32	1.02	-	1.19	3.99	10.21
550	1	22.70	7.71	4.95	2.83	1.73	10.43	6.41	0.68	0.30	-	2.34	3.39	3.54
	3	40.44	14.60	9.58	4.82	3.02	18.00	10.14	1.26	0.61	-	3.21	5.67	3.99
	5	57.59	20.16	13.37	6.62	4.09	26.72	11.21	1.52	0.86	-	3.04	6.65	5.14
	7	69.78	23.63	15.47	7.52	4.72	33.91	10.36	1.49	0.99	-	2.26	6.61	6.74
	11	81.50	25.35	15.86	8.34	5.11	42.70	8.01	1.60	1.10	-	1.15	5.26	10.17

*Во фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{17}$ не включены массовые доли гексадекана, декалина и нафталина.

данной фракции при использовании немодифицированного образца составляет лишь 46.53% мас. Основными продуктами углеводородной фракции C_1-C_9 являются не только алканы насыщенного строения, массовые доли которых изменяются в ряду от 12.92 до 25.35 % мас. при температуре 550 °С и времени контакта 11 с, но и ароматические углеводороды и ненасыщенные соединения (алкены), массовые доли которых возрастают в рядах от 10.31 до 42.70 % мас. и от 4.57 до 8.34 % мас., а выход алкеновых углеводородов в присутствии немодифицированной каталитической системы составляет лишь 1.17 % мас. Эти данные показывают, что хлоралюминатный модификатор в большей степени активизирует каталитический разрыв $C-S$ связей в молекулах модельных углеводородов.

Выходы углеводородных фракций $C_{10}-C_{17}$ при продолжительности опыта 11 секунд в диапазоне температур от 400 до 550 °С в опытах с $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ в отличие от опытов с каталитической системой без модификации наоборот повышались в ряду от 5.86 до 8.01 % мас. Важно, что при этом на экстремальной зависимости суммарного выхода продуктов углеводородной фракции $C_{10}-C_{17}$ при постоянной температуре от продолжительности опыта наблюдается максимум. Например, при 550 °С за 5 с достигается максимальный выход 11.21% мас. который затем снижается до 8.01% мас. при 11 с. Этот экспериментальный факт однозначно свидетельствует о том, что некоторые соединения данной фракции являются промежуточными продуктами и подвергаются в ходе процесса дальнейшим каталитическим превращениям. Отличается также и состав основных продуктов углеводородной фракции $C_{10}-C_{17}$, в качестве которых идентифицированы ароматические соединения и алканы/изоалканы, а алкены вообще отсутствуют. Выходы ароматических соединений и алканов представляют ряды в условиях повышения температуры 2.88; 3.99; 5.26 % мас. и 1.24; 1.32; 1.60 % мас.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 однозначно свидетельствует о том, что каталитические цен-

тры с участием алюминиевого модификатора более активны, по сравнению с активными центрами цеолита.

Глубина процессов деструкции и изомеризации растет с температурой эксперимента и возрастанием времени пребывания реагентов в зоне катализатора. Величины отношений суммарных массовых долей $\omega(C_1-C_9)/\omega(C_{10}-C_{17})$ больше единицы (табл. 3), как и в случае опытов с немодифицированной каталитической системой при температурах 500 и 550 °С (табл. 2), свидетельствуют о том, что маршрут каталитических процессов с образованием фракции C_1-C_9 преобладает над маршрутом образования углеводородов фракции $C_{10}-C_{17}$. Например, при 550 °С соотношение $\omega(C_1-C_9)/\omega(C_{10}-C_{17})$ возрастает во времени в ряду - 3.54; 3.99; 4.38; 6.76; 10.17. Сопоставление $?(C_1-C_9)/?(C_{10}-C_{17})$ в опытах с каталитической системой цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ с данными опытов с каталитической системы без модификации дает следующие значения: $3.54/2.29 = 1.55$ (1 с); $3.99/3.09 = 1.32$ (3 с); $5.14/3.78 = 1.36$ (5 с); $6.74/4.94 = 1.36$ (7 с); $10.17/7.14 = 1.42$ (11 с). Эти данные свидетельствуют о том, что и на начальных стадиях каталитического термкрекинга (от 1 до 5 с) каталитическая система с активной добавкой тетрахлоралюмината натрия более активна в процессах разрыва $C-S$ связей и деструкции молекул углеводородов модельной смеси, что наблюдается и на более глубоких стадиях (от 7 до 11 с) – молекулы углеводородов более активно деструктируют под действием активных центров катализатора цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что разработанная металлокомплексная каталитическая система – $HYmmm$ с 10% хлоралюминатной добавкой проявляет высокую активность и селективность при термокаталитических превращениях модельной смеси декалина, гексадекана и нафталина. В условиях каталитического крекинга смеси углеводородов каталитическая система цеолит $HYmmm/10\%$ мас. $NaAlCl_4$ более активна в сравнении с исходным немодифицированным катализатором цеолит $HYmmm$.

Литература

1. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
2. Ященко И.Г. Ресурсы тяжелых нефтей мира и сравнительный анализ их физико-химических свойств // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – №5(23). – С.47-53.
3. Stratiev D., Shishkova I., Argirov G., Dinkov R. et al. Roles of Catalysts and Feedstock in Optimizing the Performance of Heavy Fraction Conversion Processes: Fluid Catalytic Cracking and Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking // Catalysts. – 2024. – V.14, №9. – P.33.

Reference

1. Petrov A.A. Uglevodorody nefiti [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 264 p.
2. Yashchenko I.G. *Resursy tyazhelykh neftey mira i sravnitelnyi analiz ikh fiziko-khimicheskikh svoystv* [The resources of heavy oils of the world and a comparative analysis of their physico-chemical properties]. *Ekspozitsiya Neft Gaz*, 2012, no.5(23), pp.47-53.
3. Stratiev D., Shishkova I., Argirov G., Dinkov R. et al. [Roles of Catalysts and Feedstock in Optimizing the Performance of Heavy Fraction Conversion Processes: Fluid Catalytic Cracking and Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking]. *Catalysts*, 2024, vol.4, no.9, p.33.

4. Ганеева Ю.Г., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии.– 2011.– Т.80, №11.– С.1034-1050.
5. Podgorski D.C., Corilo Yu.E., Nyadong L., Lobodin V.V. et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum // *Energy & Fuels*.– 2012.– V.27, №3.– Pp.1268-1276.
6. Muhlen C., Oliveira E.C., Zini C.A., Caramao E.B., Marriott P.J. Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry // *Energy Fuels*.– 2010.– V.24, I.6.– Pp.3572-3580.
7. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts Author links open overlay panel // *Catalysis Today*.– 1999.– V.52, №4.– Pp. 381-495.
8. Сахибгареев С.Р., Бадикова А.Д., Цадкин М.А., Султанова М.Р., Магсумова Л.Ф. Термокаталитическая деструкция мазута в присутствии хлорферратного катализатора // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №3. – С.58-63.
9. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф., Бикбулатов Ш.Н. Расщепление тяжелого вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №6.– С.15-18.
10. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Borisov I.M., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Kravchenko K.D. Thermocatalytic destruction of heavy petroleum foods in the presence of a metal complex catalyst // *Theor. Found. Chem. Eng.*– 2025.– T.59, №4.– С.970-975.
11. Гурьевских С.Ю., Глазов А.В., Короткова Н.В. Новые горизонты развития катализаторного производства // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №8.– С.36-37.
12. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R. et al. Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part I: reactivity and stability of individual hydrocarbons // *Oxidation Communications*.– 2017.– V.40, №3.– Pp.1178-1190.
13. Sultanova M.R., Sakhibgareev S.R., Borisov I.M., Badikova A.D., Tsadkin M.A. Kinetic studies of thermocatalytic conversion of decalin in the presence of metal complex catalytic system // *Russ. J. Gen. Chem.*– 2025.– V.95, №11.– Pp.3412-3420.
14. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41 // *Catalyst. Kinetics and Catalysis*.– 2016.– V.57.– Pp.610-616.
15. Zhuman B., Anis Sh.F., Saepurahman., Singravel G., Hashaikeh R. Catalytic Cracking of n-Hexadecane Using Carbon Nanostructures/Nano-Zeolite-Y Composite Catalyst // *Catalysts*.– 2020.– №10(12).– P.1385.
16. Al-Sabawi M., Hugo de L. Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions // *Chem. Eng. Sci.*– 2010.– №65(2).– Pp.626-644.
17. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. Complexes of metal chlorides with proton donors – promising polyfunctional catalysts for electrophilic processes // *Russ. Chem. Rev.*– 1995.– V.64, №5.– Pp.429-444.
4. Ganeeva Yu.G., Yusupova T.N., Romanov G.V. [Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems]. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol.80, no.10, pp.993-1008.
5. Podgorski D.C., Corilo Yu.E., Nyadong L., Lobodin V.V. et al. [Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum]. *Energy Fuels*, 2012, vol.27, no.3, pp.1268-1276.
6. Muhlen C., Oliveira E.C., Zini C.A., Caramao E.B., Marriott P.J. [Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry]. *Energy Fuels*, 2010, vol.24, no.6, pp.3572-3580.
7. Furimsky E., Massoth F.E. [Deactivation of hydroprocessing catalysts Author links open overlay panel]. *Catalysis Today*, 1999, vol.52, no.4, pp.381-495.
8. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Magsumova L.F. *Termokataliticheskaya destruktziya mazuta v prisutstvi khlorferratnogo katalizatora* [Thermocatalytic destruction of fuel oil in the presence of a chloroferrate catalyst]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.3, pp.58-63.
9. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F., Bikbulatov Sh.N. *Rasshcheplenie tyazhelogo vakuumnogo gazoylya na tseolitsoderzhashchem katalizatore* [Splitting of heavy vacuum gas oil on a zeolite-containing catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2022, no.6, pp.15-18.
10. Sakhibgareev S.R., Badikova A.D., Borisov I.M., Tsadkin M.A., Sultanova M.R., Kravchenko K.D. [Thermocatalytic destruction of heavy petroleum foods in the presence of a metal complex catalyst]. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2025, vol.59, no.4, C. 970-975.
11. Guryevskikh S.Yu., Glazov A.V., Korotkova N.V. *Novye gorizonty razvitiya kataliticheskogo proizvodstva* [New horizons for the development of catalytic production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2015, no.8, pp.36-37.
12. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R. et al. [Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part I: reactivity and stability of individual hydrocarbons]. *Oxidation Communications*, 2017, vol.40, no.3, pp.1178-1190.
13. Sultanova M.R., Sakhibgareev S.R., Borisov I.M., Badikova A.D., Tsadkin M.A. [Kinetic studies of thermocatalytic conversion of decalin in the presence of metal complex catalytic system]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2025, vol.95, no.11, pp.3412-3420.
14. Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. [Experimental and Kinetic Study of Catalytic Cracking of Heavy Fuel Oil Over E-CAT/MCM-41]. *Catalyst. Kinetics and Catalysis*, 2016, vol.57, pp.610-616.
15. Zhuman B., Anis Sh.F., Saepurahman., Singravel G., Hashaikeh R. [Catalytic Cracking of n-Hexadecane Using Carbon Nanostructures/Nano-Zeolite-Y Composite Catalyst]. *Catalysts*, 2020, no.10(12), p.1385.
16. Al-Sabawi M., Hugo de L. [Modeling thermal and catalytic conversion of decalin under industrial FCC operating conditions]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, no.65(2), pp.626-644.
17. Minsker K.S., Ivanova S.R., Biglova R.Z. [Complexes of metal chlorides with proton donors – promising polyfunctional catalysts for electrophilic processes]. *Russ. Chem. Rev.*, 1995, vol.64, no.5, pp.429-444.