



На правах рукописи

Бояр Станислав Витальевич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЁЛЫХ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ В ПРИСУТСТВИИ
ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР ЗОЛ
ПЫЛЕВИДНОГО СЖИГАНИЯ БУРОГО УГЛЯ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: Копытов Михаил Александрович
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Гордадзе Гурам Николаевич
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет нефти и
газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина, кафедра
органической химии и химии нефти, профессор

Каюкова Галина Петровна
доктор химических наук, Институт органической и
физической химии им. А. Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки "Федеральный
исследовательский центр "Казанский научный
центр РАН", лаборатория химии и геохимии,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук»

Защита состоится 29 мая 2024 года в 15⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета
24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г.
Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук (https://petroleum.su/wp-content/uploads/2024/02/Dissertaciya_2024-02-06-2.pdf).

Автореферат разослан ____ апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стабильный рост потребления продукции нефтехимической промышленности при уменьшении разведанных запасов легких и средних нефтей в будущем приведет к необходимости увеличивать объем переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных остатков. На данный момент около 70 % такого сырья перерабатывается преимущественно термическими методами.

Проблемы вовлечения нефтяных остатков в каталитическую переработку связаны с особенностью их состава, который характеризуется низким отношением Н/С и склонностью к образованию коксоподобных продуктов, а также высоким содержанием гетероатомов и металлов, что приводит к быстрой дезактивации катализаторов. Указанные характеристики зачастую делают экономически нецелесообразными каталитическую переработку нефтяных остатков и их применение.

Ключевой проблемой при переработке нефтяных остатков в термических процессах является получение нестабильных жидких и твердых коксоподобных продуктов, что приводит к преждевременному выходу оборудования из строя из-за нарушения режимов теплообмена. В настоящее время имеются способы, позволяющие управлять стабильностью и качеством продуктов, получаемых в термических процессах, за счет введения различных «крекинг-добавок», которые могут инициировать разрыв связи С-С, влиять на агрегативную устойчивость сырья и подавлять коксообразование. В частности, в качестве таких добавок могут выступать магнитные микросферы, образованные при сжигании бурых углей, и растительные масла. Использование данных добавок позволяет снизить образование коксоподобных продуктов и увеличить выход светлых фракций.

Известно, что микросферы с высоким содержанием железоксидных соединений могут избирательно сорбировать на своей поверхности смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) и способствовать их деструкции в термических процессах, что способствует улучшению потребительских качеств получаемых продуктов. Использование растительных масел в качестве крекинг-добавки при переработке углеводородного сырья обусловлено наличием в их составе триглицеридов жирных кислот, которые могут влиять на агрегативную устойчивость исходного сырья и получаемых продуктов, а также на выход твердых коксоподобных продуктов.

В РФ ежегодно образуется более 20 млн тонн золошлаковых отходов и потребляется около 2 млн тонн растительных масел. В большинстве случаев отработанные растительные масла и золошлаковые отходы не находят применения и поступают на

полигоны, поэтому вовлечение их в переработку частично решает проблему их утилизации.

В настоящее время имеется достаточное количество работ по переработке тяжелого нефтяного сырья как с микросферами, так и с растительными маслами. Однако отсутствует информация о совместном влиянии двух добавок на процесс переработки нефтяных остатков и состав получаемых продуктов. Нет информации и о влиянии растительного масла на изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, которые являются предшественниками образования нежелательных побочных продуктов при переработке. Понимание закономерностей поведения смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных остатков в термических процессах в присутствии растительного масла и микросфер позволит замедлять образование побочных высокомолекулярных продуктов.

Цель работы: выявление закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на состав продуктов термического крекинга.
2. Исследовать влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на термические превращения смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла.
3. Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние подсолнечного масла на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков.
2. Влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга смеси нефтяных остатков с подсолнечным маслом.
3. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов – продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

Научная новизна работы заключается в том, что **впервые**:

– Изучено совместное влияние подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков (с температурой кипения выше 350°C). Показано, что присутствие двух добавок в исходном сырье приводит к изменению состава получаемых продуктов крекинга, а именно: к увеличению выхода светлых фракций и снижению содержания смолисто-асфальтовых веществ в жидких продуктах крекинга.

– Получены данные о влиянии добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга. Установлено, что в присутствии подсолнечного масла уменьшаются общие размеры нафтено-ароматического ядра в среднем структурном блоке вторичных смол и асфальтенов в сравнении со смолами и асфальтенами выделенными из жидких продуктов крекинга, полученных без добавки подсолнечного масла. Это обусловлено влиянием триглицеридов и образующихся при их деструкции ненасыщенных жирных кислот и алкенов, которые могут влиять на процессы рекомбинации макрорадикалов.

Практическая значимость работы. Полученные данные имеют значение для модернизации способов переработки нефтяных остатков. Использование крекинг-добавок позволяет получить дополнительные количества светлых фракций (НК-360°C) и снизить образование побочных продуктов (смолисто-асфальтовых вещества и коксоподобных продуктов). Вовлечение в переработку в качестве крекинг-добавок отработанных растительных масел и компонентов зол, образованных при пылевидном сжигании бурых углей, частично решает проблему их утилизации.

Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается патентом на изобретение РФ № 2664550 «Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции» Копытов М.А., Бояр С.В., Головки А.К.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных форумах: Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2018, 2020, 2022); Международная научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2021, 2023); Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018, 2021, 2022); XXV Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания

Томского политехнического университета «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2021).

Достоверность результатов подтверждается выполнением параллельных серий экспериментов и воспроизводимостью экспериментальных данных, их согласованностью между собой, выполнением анализов современными физико-химическими методами исследования в соответствии со стандартными методиками ГОСТ на сертифицированном оборудовании.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы участвовал в обосновании научной темы, в постановке цели и задач исследования, осуществлял поиск, подбор и анализ литературных данных, планировал проведение экспериментов, определял методы исследования, принимал участие в выполнении экспериментальных работ, в обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены автором в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также в статьях научных журналов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, из них 3 статьи, входящие в базу научного цитирования Scopus и/или Web of Science, материалы и тезисы 14 докладов на международных и российских конференциях и 1 патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, списка сокращений, выводов и списка литературы из 136 наименований. Работа изложена на 103 страницах и содержит 22 таблицы и 47 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна работы и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен краткий литературный обзор зарубежных и отечественных публикаций по теме исследования. Освещены вопросы состава нефтяных остатков, теоретические основы термической переработки тяжёлого нефтяного сырья, рассмотрены основные промышленные методы переработки. Представлены исследования по разработке новых процессов термической переработки тяжелого углеводородного сырья с использованием гомогенных и гетерогенных крекинг-добавок.

Во второй главе представлены характеристики объектов исследования и описаны методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны два нефтяных остатка (НО), отличающиеся друг от друга своими физико-химическими свойствами – остаток

нефти месторождения Зуунбаян (Монголия) и остаток нефти месторождения Усинское (РФ, республика Коми). Физико-химические характеристики исходных нефтей и НО представлены в таблице 1. Остаток нефти Усинского месторождения (УНО) в сравнении с остатком нефти месторождения Зуунбаян (ЗНО) характеризуется более высокой плотностью и низким отношением Н/С, высоким содержанием серы, смол и асфальтенов, при этом имеет низкое содержание нормальных алканов и твёрдых парафинов (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исходных нефтей и полученных из них нефтяных остатков

Показатели	Месторождение			
	Зуунбаян		Усинское	
	нефть	НО	нефть	НО
Плотность, кг/м ³	887,5	895,2	966,7	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	31,4	- *	827,0	- *
Температура застывания, °С	29,0	63,0	-14,0	82,0
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	- *	6,35	- *	8,32
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	397	550	365	620
Элементный состав, мас. %:				
С	86,32	86,91	84,94	85,42
Н	12,25	11,12	11,98	10,28
S	0,06	0,10	1,98	2,41
N	0,47	0,72	0,63	0,71
O	0,90	1,15	0,47	1,18
Н/С	1,69	1,52	1,68	1,43
Содержание, мас. % :				
- н-алканов	18,01	26,40	1,27	1,72
- твёрдых парафинов	11,12	15,71	1,24	1,62
- масел	85,1	74,1	73,9	54,5
- смол силикагелевых	14,7	25,5	18,0	37,0
- асфальтенов	0,2	0,4	8,1	8,5
Начало кипения (НК), °С	90	350	140	350

* - данные показатели не определялись

Смоли и асфальтены УНО в сравнении с данными компонентами у ЗНО характеризуются более высоким содержанием серы и ароматических структур, меньшим содержанием парафиновых фрагментов в структурных блоках и низким отношением Н/С (таблицы 7-10). В качестве крекинг-добавок в данной работе использовали нерафинированное подсолнечное масло (ПМ) и магнитные микросферы (МС) зол пылевидного сжигания бурого угля. Химический состав ПМ определяли методом хромато-масс-спектрометрии по ГОСТ 30623-2018. МС были получены в лабораторных

условиях из магнитного концентрата, они были выделены и охарактеризованы коллегами из ФИЦ КНЦ СО РАН (Аншиц А.Г., Шаронова О.М. и др.). Характеристики крекинг-добавок представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики крекинг-добавок

Показатели	Значения
Подсолнечное масло (ПМ)	
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920,7
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	63,68
Йодное число, г I ₂ /100 г	34,02
Кислотное число, мг КОН/г	0,79
Коксуемость по Конрадсону, мас. %.	0,32
Зольность, мас. %	0,014
Элементный состав, мас. %:	
С	77,56
Н	10,70
N	0,49
О	11,25
S	0,01
*Содержание жирных кислот, мас. %:	84,2
Пальмитиновая (C ₁₆ :0)	6,0
Стеариновая (C ₁₈ :0)	4,4
Олеиновая (C ₁₈ :1)	12,3
Линолевая (C ₁₈ :2)	61,5
Магнитные микросферы (МС)	
Химический состав, мас. %:	
Fe ₂ O ₃	86,04
CaO	9,37
SiO ₂	3,20
Al ₂ O ₃	1,64
MgO	0,64
Na ₂ O	0,19
TiO ₂	0,15
MnO	0,12
K ₂ O	0,07
Удельная поверхность, м ² /г	0,22
Фракция, мм	-0,40+0,20
Насыпная плотность, г/см ³	1,88

* – в скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей

Было выбрано нерафинированное ПМ, выбор которого обусловлен низкой ценой и доступностью в РФ. В литературе было показано, что отработанное пищевое ПМ не существенно отличается от состава исходного. Наличие длинной углеводородной цепи и полярных групп в составе основных компонентов ПМ – триглицеридов ненасыщенных жирных кислот (НЖК) – позволяет им и продуктам их деструкции (самим НЖК)

выступать в роли поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые могут влиять на агрегативную устойчивость нефтяного сырья. Непредельные структуры, содержащиеся в исходных триглицеридах и в НЖК, способны вступать в реакции с макрорадикалами, препятствуя их рекомбинации, что может замедлять образование коксоподобных продуктов (карбенов, карбоидов и т.д.). Выбор микросфер обусловлен тем, что они содержат железооксидные соединения, которые могут инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов (смола, асфальтенов).

Также во второй главе представлены способ получения нефтяных остатков в лабораторных условиях, методика проведения крекинга, схема анализа полученных продуктов, методика определения вещественного состава, анализа газообразных продуктов крекинга. Кроме этого, в работе использовались: термогравиметрический анализ (ТГА), спектроскопия протонного магнитного резонанса, элементный анализ, определение молекулярной массы, структурно-групповой анализ смол и асфальтенов, рентгеноструктурный анализ (РСА) асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и газовая хроматография. **В третьей главе** приведены результаты оценки влияния добавки подсолнечного масла на термическую деструкцию и агрегативную устойчивость нефтяных остатков. **В четвертой главе** представлен состав продуктов крекинга смесей НО, ПМ и МС, а также структурно-групповые характеристики САВ.

Влияние подсолнечного масла на термическую деструкцию нефтяных остатков и их компонентов

Для оценки влияния добавок ПМ на термическую стабильность нефтяных остатков и их компонентов методом ТГА исследована термическая стабильность исходных ПМ и НО, выделенных из НО компонентов – масел (М), смол (С) и асфальтенов (А) и их смесей с ПМ (НО + ПМ, С + ПМ, А + ПМ и М + ПМ). Для оценки влияния ПМ на термодеструкцию НО и их компонентов рассчитывали теоретические термогравиметрические кривые (ТГ-кривые) по правилу аддитивности.

По данным ТГА (на рисунке 1, для примера, приведены данные для смол, выделенных из ЗНО и УНО) потеря массы смесей: НО + ПМ и их САВ + ПМ проходит более интенсивно, чем без добавки. Экспериментальная ТГ - кривая для смесей в интервале ~ 350-490 °С проходит ниже «расчётной теоретической кривой для смесей», что означает более интенсивную термодеструкцию компонентов НО и САВ в присутствии ПМ.

На основании данных ТГА определяли количество твёрдых продуктов, образующихся в тигле при достижении температуры 700 °С (таблица 3). В условиях ТГА исходного УНО образуется ~12,9 мас. % твёрдых коксоподобных продуктов; для его компонентов выходы твёрдого остатка следующие: масла – 7,3 мас. %; смолы – 18,1 мас. %; асфальтены – 56,8 мас. %. В условиях ТГА ЗНО и его компонентов выход коксоподобного остатка ниже, чем у УНО, что обусловлено особенностью состава: в компонентах УНО преобладают ароматические структуры, которые более склонны к «конденсации».

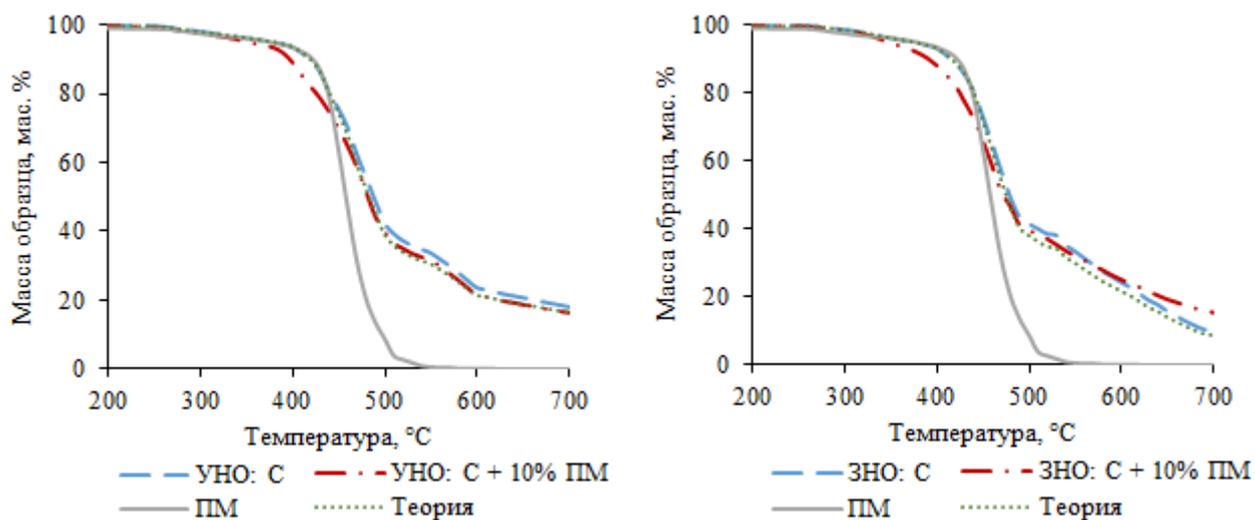


Рисунок 1 – ТГ-кривые потери массы образцов: смол НО, их смесей с НО + ПМ

Таблица 3 – Выход твёрдого остатка при температуре 700 °С

Образец	Выход твёрдого остатка, мас. %			
	Исходный НО	Компоненты НО		
		Асфальтены	Масла	Смолы
Остаток нефти месторождения Усинское и его компоненты				
Исходные образцы	12,9	56,8	7,3	18,1
Смесь: образец + ПМ	13,0	50,3	6,3	16,5
Остаток нефти месторождения Зуунбаян и его компоненты				
Исходные образцы	5,1	49,0	0,2	9,8
Смесь: образец + ПМ	4,8	46,3	0,7	15,5

Также на основании полученных данных ТГА были рассчитаны кинетические параметры термической деструкции НО, их компонентов и смесей с ПМ (таблица 4).

Расчёт кажущихся энергий активации проводили по преобразованному линейному уравнению Аррениуса. Расчётные значения кажущейся энергии активации E_a , приведены в таблице 4 для смол и асфальтенов, т.к. в условиях ТГА выделенные из исходных НО масла могут терять массу за счёт перехода в другое агрегатное состояние. Из таблицы 4

видно, что добавка 10 мас. % ПМ к УНО и к его компонентам приводит к снижению значения кажущейся энергии активации. Это указывает на то, что добавка ПМ в ряде случаев может влиять на процесс термической деструкции компонентов нефтяного остатка.

Таблица 4 – Кинетические параметры термической деструкции нефтяных остатков, их компонентов и смесей с подсолнечным маслом

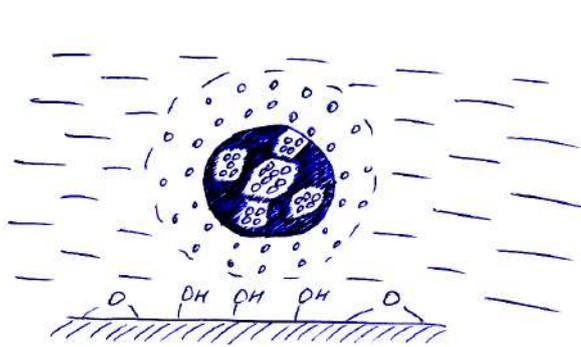
Образец	E_a , кДж/моль	T_{max} , °C	$T_1 - T_2$, °C	r^2
Параметры термической деструкции Усинского нефтяного остатка, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом				
НО	120,9	478,7	440-478	0,921
НО + ПМ	88,5	481,6		0,979
А	124,8	480,8	430-470	0,932
А + ПМ	76,4	473,3		0,976
С	77,0	470,5	430-470	0,949
С + ПМ	50,8	482,2		0,934
ПМ	220,2	460,2	420-460	0,959
Параметры термической деструкции остатка нефти Зуунбаян, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом				
НО	34,66	450	420-440	0,947
НО + ПМ	38,20	430	410-430	0,959
А	108,40	470	430-470	0,976
А + ПМ	113,64	470		0,957
С	23,51	470	450-470	0,988
С + ПМ	35,49	470		0,931
ПМ	220,20	460,2	420-460	0,959

E_a – кажущаяся энергия активации, T_{max} – температура наибольшей скорости потери массы, $T_1 - T_2$ – температурный интервал расчёта, r^2 – достоверность аппроксимации

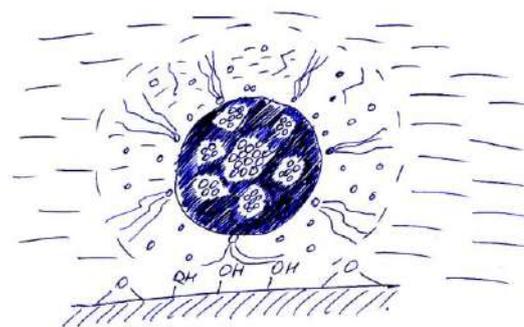
Влияние подсолнечного масла на макроструктуру асфальтенов

Известно, что триглицериды ПМ могут замещать углеводородные компоненты в адсорбционно-сольватной оболочке сложных структурных единиц (ССЕ) нефтяного остатка и замедлять агрегацию асфальтенов в процессе крекинга НО, что в свою очередь приводит к снижению интенсивности образования коксоподобных продуктов на стенке реактора в процессе крекинга (рисунок 2).

В связи с этим для оценки влияния добавки ПМ на макроструктуру асфальтенов исходные НО и их смеси (НО + 10 мас. % ПМ), нанесенные на силикагель, проанализировали методом РСА. Из полученных данных (таблица 5) следует, что добавка ПМ к исходному ЗНО приводит к небольшим изменениям средних значений параметров макроструктуры асфальтеновых компонентов, что объясняется низким содержанием асфальтенов в исходном сырье – всего 0,4 мас. %.



а – ССЕ на поверхности силикагеля



б – Взаимодействие ССЕ с молекулами триглицеридов жирных кислот

Рисунок 2 – Сложные структурные единицы нефтяного остатка

Наиболее заметно добавка ПМ влияет на характеристики асфальтенов УНО – диаметр пачки (L_a) сокращается с 78 до ~ 59 Å. Изменение параметров макроструктуры асфальтенов косвенно указывает на возможность компонентов ПМ влиять на размерные характеристики ССЕ и их устойчивость.

Таблица 5 – Параметры макроструктуры асфальтенов исходных НО и их смесей с ПМ

Образец	L_a , Å	L_c , Å	ϕ_a
УНО	78,61	4,15	0,56
УНО + 8 мас. % ПМ	58,83	4,14	0,61
ЗНО	78,40	4,36	0,55
ЗНО + 8 мас. % ПМ	80,66	4,66	0,57

L_a – диаметр пачки; L_c – высота пачки; M – количество слоёв; ϕ_a – степень упорядоченности; УНО – Усинский нефтяной остаток; ЗНО – остаток нефти Зуунбаян

Термический крекинг нефтяных остатков в присутствии добавок подсолнечного масла и микросфер зол ТЭЦ с высоким содержанием железооксидных соединений

Известно, что исходные триглицериды ЖК в процессе термического крекинга превращаются в ненасыщенные ЖК, олефины. Эти соединения, полученные *in situ* в совместном крекинге НО, могут вступать во вторичные реакции с образующимися из компонентов нефтяного сырья макрорадикалами, препятствуя их рекомбинации. Это приводит не только к изменению их структуры, но и к замедлению процессов агрегации асфальтенов.

В связи с этим был проведён термический крекинг ЗНО и УНО с добавками ПМ в количестве от 2 до 10 мас. %. Условия крекинга выбирались исходя из результатов экспериментов крекинга исходных НО (при 400–500 °С в течение 30–120 мин.). Крекинг смесей ЗНО + ПМ проводили при 450 °С в течение 120 мин.; смесей УНО + ПМ – при 450 °С в течение 60 мин. Результаты представлены на рисунках 3–6.

При крекинге НО в присутствии ПМ увеличивается выходы дистиллятных фракций (НК-360 °С), наибольший выход наблюдается при добавке ПМ около 8 мас. %, для УНО суммарный выход светлых фракций повышается на 5 мас. %, для ЗНО – на 22 мас. % (рисунок 3). Такое различие объясняется характеристиками исходных НО: САВ, содержащиеся в ЗНО, имеют большее количество алкильных заместителей, а масла характеризуются высоким содержанием н-алканов. УНО наоборот характеризуется высоким содержанием компонентов с нафтеновыми структурами.

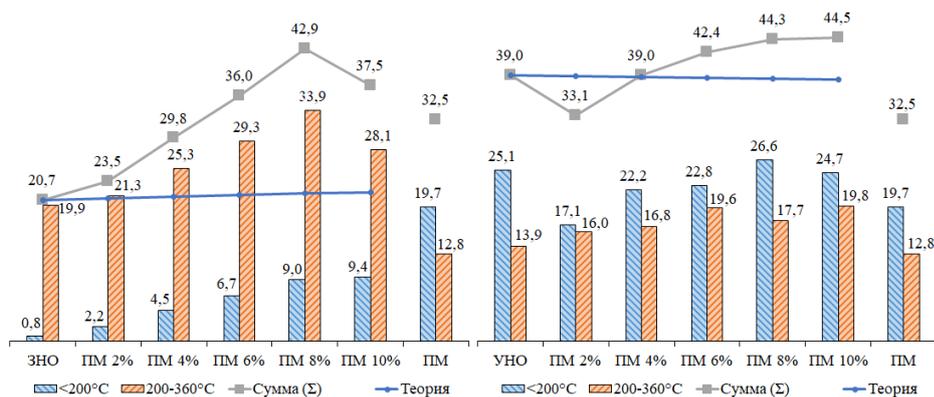


Рисунок 3 – Выход дистиллятных фракций (в мас. %) продуктов крекинга смесей НО + ПМ

Кроме увеличения содержания светлых фракций в жидких продуктах, в присутствии ПМ при крекинге НО происходит снижение выхода твёрдых коксоподобных и увеличение выхода газообразных продуктов в сравнении с крекингом НО без добавки ПМ (рисунок 4).

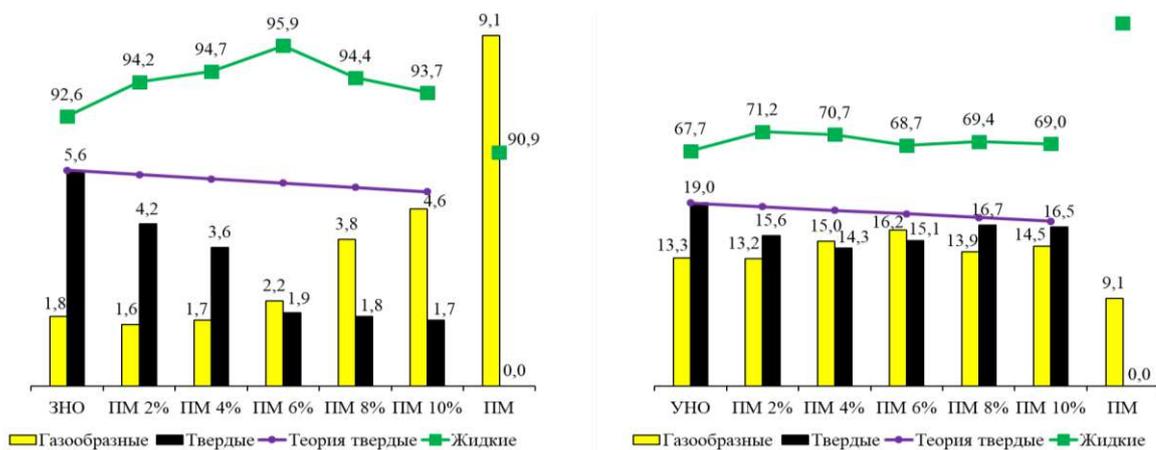


Рисунок 4 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга смесей НО + ПМ

Морфология твёрдых продуктов крекинга, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показана на рисунке 5. Из рисунка 5 видно, что

поверхность частиц твёрдых продуктов крекинга смеси НО и ПМ значительно отличается от поверхности частиц твёрдых продуктов крекинга НО без ПМ.

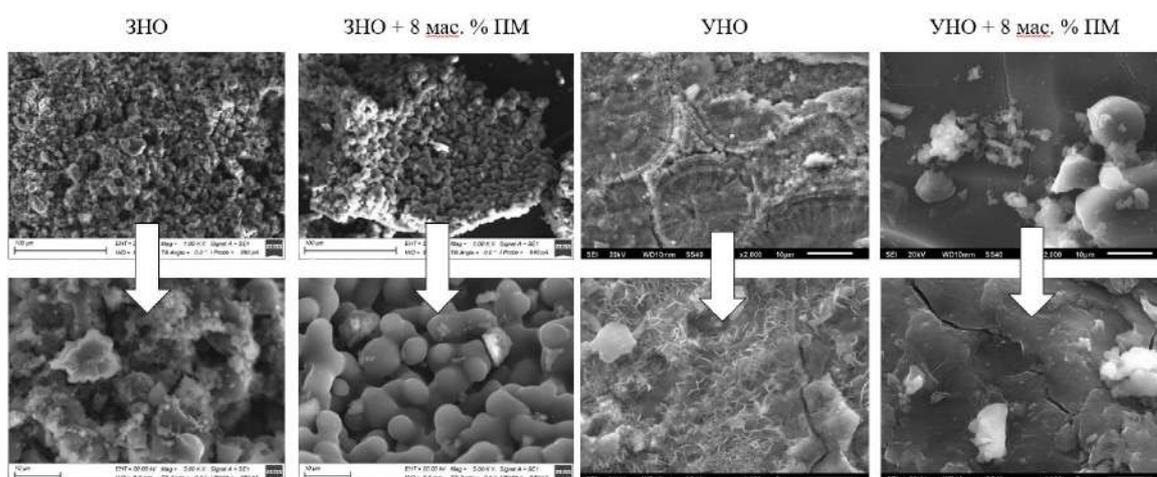


Рисунок 5 – Изображения СЭМ частиц твёрдых продуктов крекинга сырья разного состава

Анализ вещественного состава жидких продуктов крекинга смесей НО + ПМ (рисунок 6) показал, что присутствие ПМ при крекинге НО также приводит к снижению выхода асфальтенов в жидких продуктах по сравнению с продуктами крекинга исходного НО. Это объясняется тем, что исходные триглицериды непредельных жирных кислот, образующиеся при их деструкции ненасыщенные жирные кислоты и олефины могут вступать в реакцию с макрорадикалами, препятствуя их рекомбинации, что снижает выход асфальтенов.

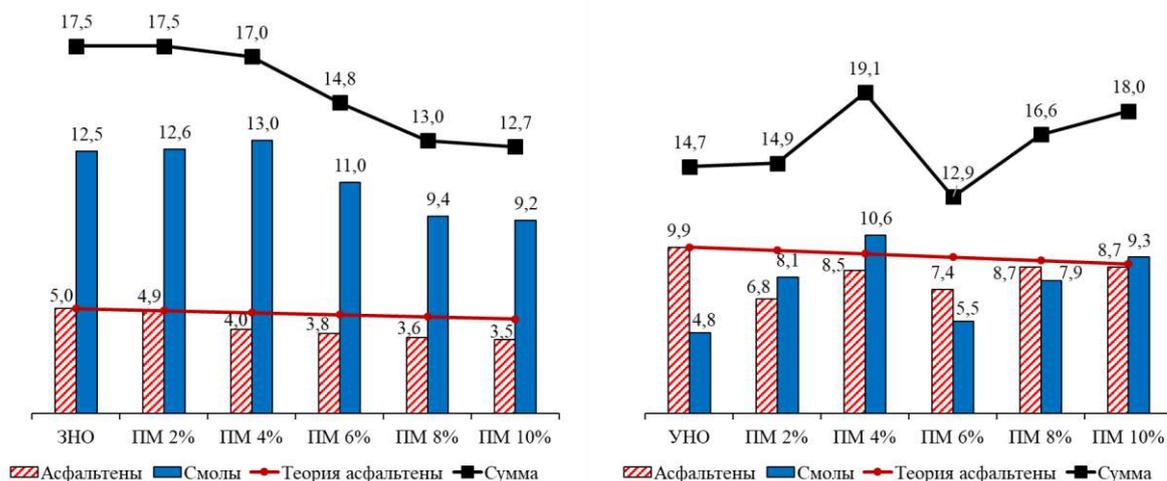


Рисунок 6 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга смесей НО + ПМ

Для экспериментов с МС выбрали смеси: НО + 8 мас. % ПМ, для которых был получен наибольший выход фракций НК-360 °С (рисунок 2). Количество МС выбрали на

основе ранее проведённых экспериментов, величина добавки составила 10 мас. %. Результаты крекинга смесей с добавкой МС представлены на рисунках 7–9.

Присутствие МС в смесях НО + ПМ приводит к увеличению выхода бензиновых фракций (НК-200 °С) и снижению выход дизельных (200-360 °С) в продуктах крекинга, в сравнении с продуктами крекинга без МС. Наиболее заметно увеличивается выход бензиновых фракций при крекинге ЗНО в присутствии ПМ + МС (рисунок 7).

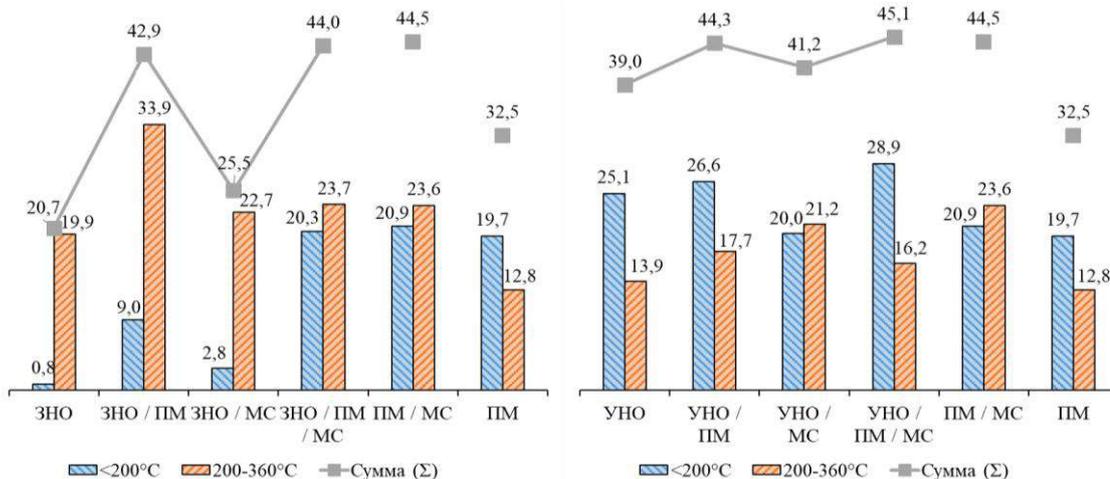


Рисунок 7 – Выход дистиллятных фракций (в мас. %) продуктов крекинга смесей НО + ПМ + МС

Присутствие МС в исходном сырье приводит к меньшим значениям газо- и коксообразования при крекинге УНО. Для ЗНО крекинг в присутствии МС повышает выход газообразных и снижает выход твёрдых коксоподобных продуктов в сравнении с крекингом ЗНО без добавок (рисунок 8). Однако, при крекинге смеси: ЗНО + ПМ + МС наблюдается значительное повышение газообразования, что может быть связано с инициированием МС деструкции компонентов ПМ. Это подтверждается данными газовой хроматографии.

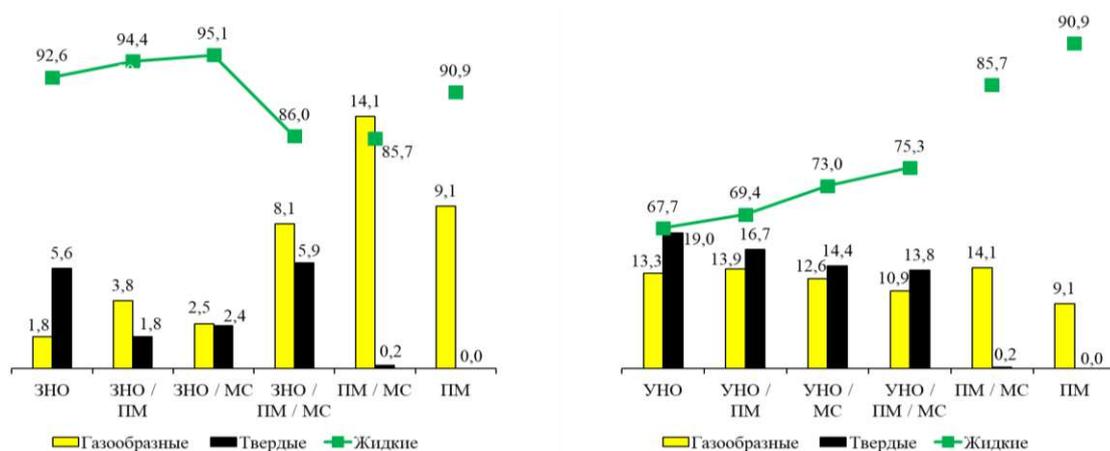


Рисунок 8 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга смесей НО + ПМ + МС

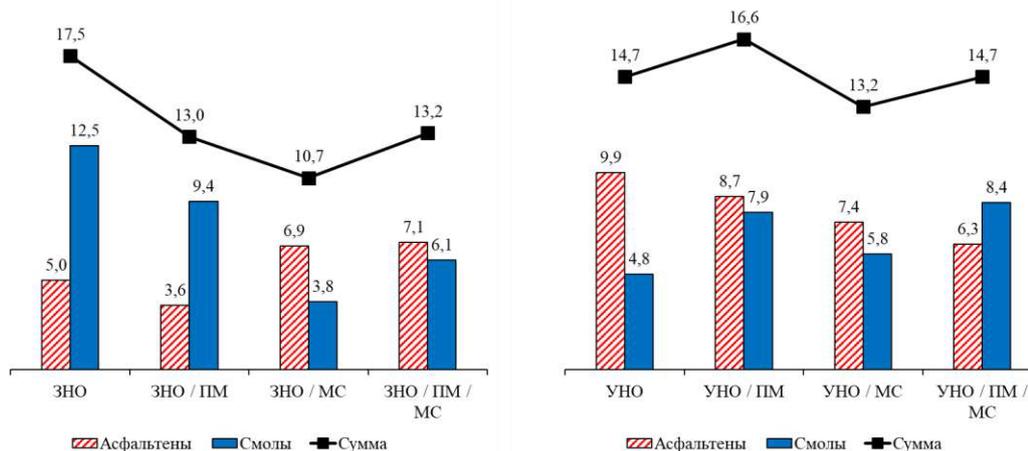


Рисунок 9 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга смесей НО + ПМ + МС

Крекинг НО с ПМ приводит к более высокому выходу СО и СО₂ в газообразных продуктах крекинга в сравнении с крекингом НО без добавки (таблица 6). Также на выход СО и СО₂ влияет введение МС, выход оксидов углерода увеличивается при крекинге исходного ПМ в присутствии МС и при крекинге смеси НО + ПМ + МС. При крекинге происходит деструкция триглицеридов с образованием различных кислородсодержащих соединений, основную часть которых составляют ненасыщенные жирные кислоты (НЖК). Затем происходит разрушение С-О и С-С-связей в НЖК с образованием СО₂, СО, олефинов и других продуктов. Предположительно, именно наличие олефинов и НЖК влияет на превращение компонентов нефтяных остатков во вторичных реакциях.

Таблица 6 – Состав газообразных продуктов крекинга

Газ	Состав исходного сырья									
	ЗНО	ЗНО + добавки			УНО	УНО + добавки			ПМ+МС	ПМ
		ПМ	МС	ПМ+МС		ПМ	МС	ПМ+МС		
Содержание газа, мас. %										
H ₂	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,06	0,04
СО	0,01	0,21	0,02	0,27	0,11	0,34	0,05	0,23	2,68	2,14
СО ₂	0,08	0,32	0,11	0,71	0,44	1,27	0,42	1,10	7,61	3,34
СН ₄	1,07	1,52	0,88	4,62	3,87	3,61	4,00	2,95	0,69	0,37
С ₂ Н ₄	0,01	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,02	0,06	0,01
С ₂ Н ₆	0,22	0,46	0,43	0,69	3,26	3,21	3,31	2,60	1,03	0,65
С ₃ Н ₆	0,19	0,65	0,57	0,84	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,82	0,77
С ₃ Н ₈	0,04	0,09	0,05	0,25	3,24	3,23	2,95	2,47	0,21	0,25
Алканы С ₄	0,10	0,25	0,28	0,08	1,74	1,60	1,35	1,12	0,53	0,65
Алкены С ₄	0,02	0,07	0,03	0,07	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,09	0,06
С ₅ -С ₅₊	0,05	0,17	0,10	0,49	0,60	0,54	0,44	0,34	0,33	0,82
Σ	1,80	3,80	2,50	8,10	13,31	13,85	12,58	10,86	14,10	9,10

*содержание добавок: МС – 10 мас. %, ПМ – 8 мас. % (смесь с НО)

Поэтому для жидких продуктов крекинга УНО, присутствие МС в исходном сырье приводит к снижению выхода асфальтенов и повышению выхода смол (рисунок 9). Для ЗНО наоборот, выход смол снижается, а асфальтенов – повышается. Это может быть связано с составом исходного сырья и более интенсивным протеканием процессов крекинга и конденсации смол и асфальтенов на МС. На МС, при крекинге УНО, сорбируются преимущественно асфальтены, как наиболее полярные соединения. В случае с ЗНО, сорбируются смолы, т.к. асфальтенов в исходном сырье всего 0,4 мас. %. В процессе крекинга происходит изменение состава МС. Так, гематит, в форме которого преимущественно были оксиды железа в исходных МС, превращается в магнетит, что подтверждается данными РФА (рисунок 10). Схема реакции выглядит следующим образом:

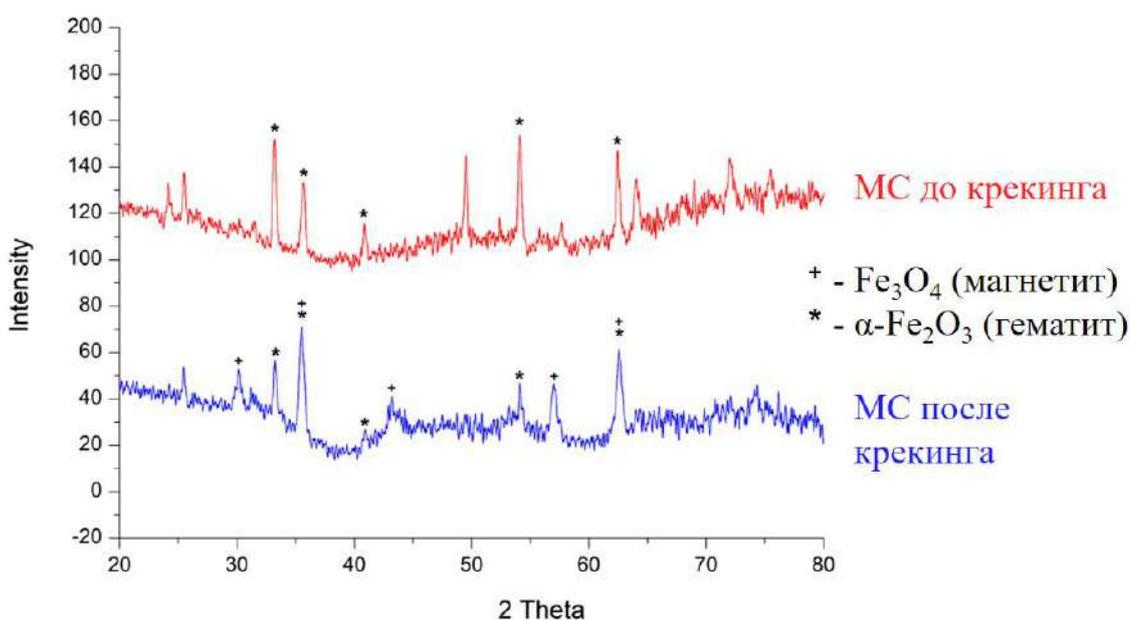
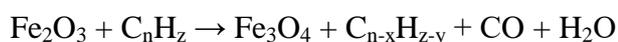


Рисунок 10 – Рентгенограммы МС до и после крекинга НО

Структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых веществ продуктов крекинга НО с добавками ПМ и МС

В процессе крекинга УНО, исходные молекулы асфальтенов претерпевают изменения, схематически представленные на рисунке 11. Происходящие изменения связаны с деструкцией и образованием новых структур асфальтенов из масел и смол. Маршруты k₁, k₅, k₇, k₁₀ отражают процессы конденсации; k₂, k₃, k₄, k₆, k₈, k₉ – процессы крекинга. В связи с этим были изучены структурно-групповые характеристики САВ исходных НО и выделенных из продуктов крекинга. Результаты представлены в таблицах 7–10.

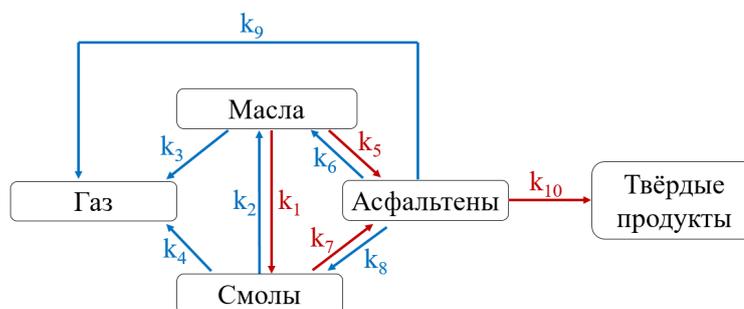


Рисунок 11 – Формализованная схема термических превращений

Таблица 7 – Структурно-групповые характеристики асфальтенов, выделенных из исходного УНО и продуктов его крекинга

Параметр	Исх. УНО	Продукты крекинга			
		УНО	УНО + добавки		
			МС	ПМ	ПМ+МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	2280	523	445	481	483
Число атомов в средней молекуле					
С	162,28	37,93	30,46	34,86	33,69
Н	189,77	28,02	21,15	25,77	24,63
Н	2,08	0,73	0,60	0,64	0,64
С	2,44	0,54	0,43	0,47	0,46
О	2,14	0,76	2,25	0,79	1,89
Н/С	1,17	0,74	0,69	0,74	0,73
Распределение атомов С, %					
fa	45,0	30,4	29,2	30,2	30,9
fn	38,8	66,3	67,7	66,3	66,1
fp	16,1	3,4	3,0	3,5	3,0
Среднее число блоков в молекуле					
ma	4,9	1,4	1,3	1,4	1,4
Параметры средних структурных блоков					
Ко*	6,5	13,5	13,1	13,1	12,8
Ка*	3,6	1,9	1,6	1,8	1,7
Кн*	2,9	11,7	11,5	11,4	11,0
С*	33,1	26,5	24,1	25,6	24,8
Са*	14,9	8,1	7,0	7,7	7,7
Сн*	12,9	17,6	16,3	17,0	16,4
Сп*	5,3	0,9	0,7	0,9	0,7

В исходном УНО молекулы асфальтенов (таблица 7) имеют среднюю молекулярную массу 2280 а.е.м., в их составе около 162,3 атомов С и 189,8 атомов Н.

Среднее число блоков (ma) в молекуле составляет около 5, общее число колец в структурном блоке (Ко*) составляет 6,5 из них 3,6 являются ароматическими (Ка*) и 2,9 нафтеновыми (Кн*), число парафиновых атомов углерода (Сп*) равно 5,3.

В асфальтенах УНО после крекинга, по сравнению с исходными асфальтенами, снижается молекулярная масса, число блоков в молекуле, число кольцевых и алифатических структур. Существенное снижение количества атомов в парафиновых структурах (Сп*) и числа атомов серы в усредненной молекуле асфальтенов (более чем в 4 раза) объясняется разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов.

Таблица 8 – Структурно-групповые характеристики смол, выделенных из исходного УНО и продуктов его крекинга

Параметр	Исх. УНО	Продукты крекинга			
		УНО	УНО + добавки		
			МС	ПМ	ПМ+МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	585	401	376	362	379
Число атомов в средней молекуле					
С	41,57	27,20	24,94	22,49	24,92
Н	49,91	27,69	23,43	23,99	24,29
Н	0,64	0,70	0,68	0,55	0,59
S	0,51	0,38	0,26	0,30	0,34
О	0,66	1,55	2,21	3,18	2,28
Н/С	1,20	1,02	0,94	1,07	0,97
Распределение атомов С, %					
f _a	29,8	56,4	22,7	54,9	18,8
f _н	63,9	40,5	71,9	41,6	75,3
f _п	6,3	3,2	5,4	3,5	5,8
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	1,5	1,6	1,1	1,4	1,0
Параметры средних структурных блоков					
К _о *	7,7	4,3	10,7	3,8	11,4
К _а *	1,9	2,2	1,2	1,9	1,0
К _н *	5,8	2,1	9,5	1,9	10,4
С*	28,3	17,1	23,2	15,7	24,6
С _а *	8,2	9,6	5,3	8,6	4,6
С _н *	17,2	6,9	16,7	6,5	18,5
С _п *	1,8	0,5	1,2	0,6	1,4

Увеличение доли нафтеновых колец К_н* и снижение доли ароматических колец К_а* в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга УНО, можно объяснить образованием насыщенных циклов в процессе конденсации по реакции Дильса-Альдера и за счёт рекомбинации макрорадикалов, образовавшихся в процессе деструкции молекул смол и масел, в составе которых имеется всего 1-2 ароматических кольца и около 10-12 насыщенных колец. Асфальтены, выделенные из продуктов крекинга УНО с добавками МС

и / или ПМ, имеют меньшую молекулярную массу, чем асфальтены после крекинга УНО без добавок, также заметно снижается содержание серы.

В присутствии МС, в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга УНО и его смесей с ПМ, увеличивается количество атомов кислорода в средней молекуле, что объясняется участием оксидов железа, входящих в состав МС, в окислительно-восстановительных реакциях. В процессе крекинга содержание смол сокращается с 37,0 мас. % для исходного УНО до 4,8-8,4 мас. % для продуктов крекинга (рисунок 9). Смолы, выделенные из исходного УНО (таблица 8), имеют среднюю молекулярную массу 585 а.е.м. Средняя структура смол содержит около 41,6 атомов углерода и 49,9 атомов водорода, среднее число блоков в молекуле 1,5, в структурном блоке содержится около 2 ароматических колец (Ка*) и 6 нафтеновых (Кн*). Смолы после крекинга УНО имеют меньшую молекулярную массу, заметно меняется и содержание гетероатомов в средней молекуле вторичных смол – сокращается количество серы, и более чем в два раза увеличивается содержание кислорода, так же снижается количество нафтеновых колец. Данные изменения объясняются деструкцией нафтеновых колец, и их частичной ароматизацией. Введение добавок (МС и ПМ) приводит к ещё большему снижению молекулярной массы смол и количества атомов серы в усреднённой молекуле. Снижение содержания серы в молекулах объясняется разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов.

Стоит отметить, что в присутствии МС значительно повышается количество нафтеновых колец в структуре смол, что можно объяснить включением в состав вторичных смол термически преобразованных нафтеновых компонентов масел, а также реакциями конденсации.

Асфальтены исходного УНО (таблица 9) имеют молекулярную массу 1800 а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле 3,3, в блоке имеется пять колец (Ко*), два из которых являются насыщенными (Кн*), а три ароматическими (Ка*), в алкильных фрагментах (Сп*) около 17 атомов углерода.

Вторичные асфальтены после крекинга УНО имеют меньшую молекулярную массу, меньшее общее количество колец и количество структурных блоков в молекуле. Значительно сокращается число алкильных фрагментов, что говорит о протекании процесса деалкилирования. Вместе с тем, возрастает число нафтеновых колец. Введение ПМ приводит к ещё большему снижению молекулярной массы асфальтенов, при этом возрастает доля ароматических колец.

Смолы исходного ЗНО (таблица 10) имеют молекулярную массу 850 а.е.м., большая часть атомов углерода представлена алифатическими структурами ($f_{п} = 45,3$). Среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) около 1,6, в одном блоке содержится около 15 алкильных фрагментов ($Сп^*$).

После крекинга вторичные смолы имеют меньшую молекулярную массу, снижается доля ароматических колец и число парафиновых атомов углерода, но возрастает число нафтеновых колец. Присутствие добавок МС и ПМ в процессе крекинга

Таблица 9 – Структурно-групповые характеристики асфальтенов, выделенных из исходного ЗНО и продуктов его крекинга

Параметр	Исх. ЗНО	Продукты крекинга			
		ЗНО	ЗНО + добавки		
			МС	ПМ	ПМ+МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	1800	545	1400	502	339
Число атомов в средней молекуле					
С	129,45	39,40	100,68	35,90	24,50
Н	178,39	45,42	114,44	32,70	28,10
N	2,46	0,43	0,83	0,70	0,30
S	0,06	0,04	0,06	0,10	0,20
O	1,91	1,20	3,93	1,50	0,40
Н/С	1,38	1,15	1,14	0,91	1,15
Распределение атомов С, %					
f_a	36,1	29,2	44,4	48,9	36,9
f_n	20,7	65,2	43,6	48,6	58,1
f_p	43,2	5,6	12,0	2,6	5,0
Среднее число блоков в молекуле					
m_a	3,3	1,4	3,0	1,7	1,2
Параметры средних структурных блоков					
K_o^*	5,4	8,4	6,9	6,7	5,6
K_a^*	3,5	1,8	3,4	2,4	1,5
K_n^*	1,9	6,6	3,5	4,3	4,1
C^*	39,1	28,5	33,1	21,1	20,0
C_a^*	14,1	8,3	14,7	10,3	7,4
C_n^*	8,1	18,6	14,4	10,2	11,6
$Сп^*$	16,9	1,6	4,0	0,5	1,0

приводит к дополнительному снижению молекулярной массы в сравнении со смолами продуктов крекинга без добавок, что объясняется способностью добавок интенсифицировать процесс деструкции.

Образование вторичных асфальтенов и коксоподобных продуктов в процессе крекинга возможно вследствие двух типов реакций конденсации. Первый тип

конденсация протекает через образование нафтено-ароматических углеводородов по реакции Дильса-Альдера, затем нафтено-ароматические углеводороды дегидрируются, и превращаются в полициклические ароматические углеводороды. Второй тип конденсации протекает вследствие рекомбинации макрорадикалов. Увеличение содержания в реакционной среде олефинов, вследствие деструкции ПМ, может препятствовать реакциям рекомбинации макрорадикалов и способствовать протеканию конденсации по первому типу.

Таблица 10 – Структурно-групповые характеристики смол, выделенных из исходного ЗНО и продуктов его крекинга

Параметр	Исх. ЗНО	Продукты крекинга			
		ЗНО	ЗНО + добавки		
			МС	ПМ	ПМ+МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	850	790	640	699	402
Число атомов в средней молекуле					
С	55,67	55,20	44,20	46,70	28,10
Н	80,87	73,70	53,30	46,00	29,70
N	0,82	0,60	0,50	0,80	0,60
S	0,12	< 0,01	< 0,01	0,10	< 0,01
O	5,33	2,60	3,00	5,00	1,60
H/C	1,45	1,34	1,21	0,99	1,06
Распределение атомов С, %					
f _a	25,6	21,4	19,6	51,5	43,3
f _н	29,1	72,7	75,1	43,1	52,7
f _п	45,3	6,0	5,4	5,4	4,0
Среднее число блоков в молекуле					
m _a	1,6	1,4	1,3	2,0	1,4
Параметры средних структурных блоков					
К _о *	4,6	8,8	10,5	5,5	5,4
К _а *	2,2	1,9	1,6	2,9	1,9
К _н *	2,4	6,9	8,9	2,6	3,4
С*	33,9	38,2	34,9	23,0	19,4
С _а *	8,7	8,2	6,8	11,8	8,4
С _н *	9,9	27,7	26,2	9,9	10,2
С _п *	15,4	2,3	1,9	1,2	0,8

Кроме того, триглицериды ненасыщенных жирных кислот, ненасыщенные жирные кислоты и другие кислородсодержащие углеводороды, полученные в процессе крекинга ПМ, могут замедлять агрегацию предшественников коксоподобных продуктов, выступая в роли поверхностно-активных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение подсолнечного масла при крекинге нефтяных остатков позволяет получить дополнительное количество (5-20 мас. %) дистиллятных фракций (НК-360 °С), наибольший выход которых наблюдается при содержании крекинг-добавки от 8 до 10 мас. %. Увеличение выхода дистиллятных фракций (НК-360 °С) происходит за счёт деструкции смол и высокомолекулярных компонентов масел.

2. Крекинг нефтяных остатков в присутствии подсолнечного масла приводит к снижению в продуктах крекинга содержания асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов. Компоненты подсолнечного масла и продукты его деструкции содержат олефиновые связи, которые способны вступать в реакцию с макрорадикалами и таким образом подавлять образование вторичных асфальтенов и коксоподобных продуктов. Снижение выхода коксоподобных продуктов также объясняется тем, что исходные триглицериды ненасыщенных жирных кислот, содержащиеся в подсолнечном масле и ненасыщенные жирные кислоты, образующиеся при деструкции триглицеридов, могут выступать в роли ПАВ и препятствовать процессу агрегации асфальтенов, что в свою очередь влияет на образование и формирование частиц коксоподобных продуктов.

3. Впервые показано, что присутствие магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля при крекинге смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций (НК-360 °С) в получаемых продуктах на 6-20 мас. %, в сравнении с продуктами крекинга нефтяных остатков, полученных без добавки подсолнечного масла. При этом в полученных жидких продуктах возрастает содержание бензиновых (НК-200 °С) и снижается количество дизельных фракций (200-360 °С).

4. В процессе крекинга нефтяных остатков снижается выход полярных высокомолекулярных компонентов (в первую очередь асфальтенов и смол), которые сорбируются и крекируются на оксидах железа, входящих в состав магнитных микросфер. Сами микросферы, вследствие участия в окислительно-восстановительных реакциях, претерпевают изменения, происходит восстановление гематита с образованием магнетита, при этом идёт частичное окисление углеводородного сырья с образованием оксидов углерода.

5. Магнитные микросферы зол пылевидного сжигания бурого угля влияют не только на превращение компонентов нефтяного остатка, но и на деструкцию триглицеридов жирных кислот (основной компонент растительных масел) и жирных кислот,

образованных при их деструкции. Оксиды железа, входящие в состав микросфер, способствуют протеканию реакций декарбоксилирования и декарбонилирования.

6. Впервые установлено, что совместное использование магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля и подсолнечного масла влияет на изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в получаемых жидких продуктах крекинга нефтяных остатков. Наиболее заметно меняются следующие показатели: уменьшается количество и длина цепей алкильных заместителей, число структурных блоков в молекуле, а также общие размеры нафтено-ароматического ядра. Это указывает на то, что используемые крекинг-добавки инициируют деструкцию компонентов нефтяных остатков и влияют на вторичные процессы образования высокомолекулярных соединений.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Бояр, С. В. Термические превращения компонентов нефтяного остатка в присутствии ферросфер зол ТЭЦ и подсолнечного масла / С. В. Бояр, М. А. Копытов, М. В. Можайская // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 3. – С. 384-393.
2. Бояр, С. В. Исследование совместной конверсии масел и тяжелого нефтяного сырья / С. В. Бояр, Д. Н. Логачева, К. Б. Кривцова, М. А. Копытов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 12. – С. 28-33.
3. Boyar, S. V. Thermal transformations of resin-asphaltene components of oil residue in the presence of sunflower oil / S. V. Boyar, M. A. Kopytov // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – Vol. 2310, is. 1. – P. 020156.
4. Бояр, С. В. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза смеси нефтяного остатка и подсолнечного масла / С. В. Бояр, М. А. Копытов // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28, № 3. – С. 58-64.
5. Boyar, S. V. Thermal conversion of the usinsk oil residue in the presence of sunflower oil / S. V. Boyar, M. A. Kopytov // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Vol. 2509, is. 1. – P. 020031.
6. Boyar, S. V. Kinetics of the thermal decomposition of oil residue and its SARA fractions in the presence of vegetable oil / S. V. Boyar, M. A. Kopytov // Solid Fuel Chemistry. – 2023. – Vol. 57, is. 1. – P. 82-87.
7. Boyar, S. V. Study of the structure of asphaltenes and coke isolated from the products of cracking of a mixture of oil residues and sunflower oil by X-Ray structural analysis / S. V. Boyar, M. A. Kopytov // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2023. – Vol. 16, is 3. – P. 317-326.

8. Пат. № 2664550 Российская Федерация, МПК C10G 11/00 (2006.01), C10G 11/02 (2006.01), C10G 11/04 (2006.01), B01J 23/72 (2006.01), C10G 9/00 (2006.01). Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции : № 2018105643 : заявл. 14.02.2018 : опубл. 20.08.2018 / Копытов М. А., Бояр С. В., Головки А. К.; заявитель ИХН СО РАН. – 6 с.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю канд. хим. наук Копытову М.А., д-ру хим. наук, профессору Головки А.К., канд. хим. наук Певневой Г.С., д-ру хим. наук Сагаченко Т.А., д-ру хим. наук Савиных Ю.В., д-ру хим. наук, профессору Антипенко В.Р. и сотрудникам лаборатории углеводов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за ценные советы, замечания и помощь при выполнении и написании работы, а также сотрудникам лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН за помощь в выполнении аналитических исследований; коллегам из ФИЦ КНЦ СО РАН д-ру хим. наук, профессору Анищину А.Г., канд. хим. наук Шароновой О.М. и всем, кто помогал с выполнением работы.