

На правах рукописи

**БАДАМДОРЖ ДАВААЦЭРЭН**

**ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ  
ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССАХ  
НЕТРАДИЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
(на примере нефтей Монголии)**

**02.00.13 – нефтехимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Томск - 2008**

Работа выполнена в Институте химии нефти Сибирского отделения  
Российской Академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Головко Анатолий Кузьмич

Научный консультант: кандидат химических наук  
Мурнэрэн Туяа

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Антипенко Владимир Родионович,  
Институт химии нефти СО РАН

кандидат химических наук  
Доронин Владимир Павлович  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН

Ведущая организация: Томский политехнический университет

Защита состоится «14» мая 2008 г. в 16.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по  
адресу: 634021, г.Томск, пр. Академический, 3, ИХН СО РАН, конференц-зал.  
Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «10» апреля 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В последние годы увеличивается доля добычи тяжелых, высоковязких, высокопарафинистых нефтей. Такие нефти характеризуются высоким содержанием парафинов и/или смолисто-асфальтеновых соединений. Несмотря на внедрение новых технологий и строительство новых установок вторичной переработки нефти (каталитического крекинга, гидрокрекинга, каталитического риформинга, изомеризации, алкилирования, замедленного коксования), перед мировым сообществом встала актуальная проблема энергообеспечения, связанная с созданием новых, более экономичных технологий переработки тяжелого нефтяного сырья.

Создание технологий, позволяющих перерабатывать тяжелые нефти, природные битумы и подобные нетрадиционные виды сырья, послужит росту интереса нефтяных компаний к разработке соответствующих месторождений. Анализ состояния нефтепереработки в мире указывает на необходимость комплексного подхода к решению проблемы использования тяжелых нефтей, нефтяных остатков и природных битумов, сочетающего дальнейшее совершенствование известных и создание новых технологических процессов. Перспективы развития новых эффективных процессов переработки нефти могут быть связаны с применением различных ранее не применявшихся химических и физических явлений (механохимических, плазмохимических, ультразвукового воздействия и других).

Учитывая высокую потребность Монголии в нефтепродуктах и ограниченные запасы нефти на ее территории, а также низкие товарные свойства монгольских нефтей, актуален поиск новых методов, основанных на нетрадиционных технологических процессах, увеличивающих глубину их переработки или степень использования.

**Цель диссертационной работы** – установить характер изменений состава и свойств компонентов высокопарафинистых нефтей и их остатков под воздействием механоактивации, сжиженных углеводородных газов и озонирования с последующим термическим крекингом продуктов реакции.

Для выполнения работы необходимо было выполнить **следующие задачи**:

- Изучить товарно-технические характеристики монгольских нефтей и на этой основе дать рекомендации о перспективных направлениях и способах их переработки.
- Исследовать влияние механоактивации на состав и свойства сырой нефти и их остатков.

- Изучить превращения компонентов при озонировании и изменения состава и свойств озонированных нефтей и полученных из них нефтепродуктов.
- Исследовать изменения состава и свойств прямогонных бензиновых фракций при каталитическом облагораживании на цеолитсодержащем катализаторе.
- Установить возможности повышения качества нефтей и вырабатываемых нефтепродуктов посредством деасфальтизации и депарафинизации сырья сжиженными углеводородными газами.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Закономерности и особенности химических превращений компонентов высокопарафинистых нефтей в процессах нетрадиционного воздействия.

- Экспериментальное обоснование новых способов повышения глубины переработки, улучшения качества высокопарафинистых нефтей и товарных свойств получаемых из них нефтепродуктов.

**Научная новизна работы** заключается в получении новых данных о химических превращениях компонентов высокопарафинистых нефтей при озонировании, механохимической обработке и изменении их состава и свойств при облагораживании сжиженными углеводородными газами.

Впервые установлено, что воздействие механической энергии на нефть и нефтяные остатки в присутствии протонодонорных соединений или твердой фазы - кварца приводит к значительным изменениям вещественного состава; основное направление механохимических превращений компонентов нефтей и остатков - деструкция с образованием более низкомолекулярных веществ.

Показано, что сжиженными углеводородными газами при минус 20 °С из сырых высокопарафинистых нефтей удаляются практически все асфальтены, n-алканы C<sub>17+</sub> и более половины смол. Фракции моторных топлив, получаемые из таких очищенных нефтей, имеют улучшенные эксплуатационные характеристики.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты по облагораживанию сырой высокопарафинистой нефти сжиженными углеводородными газами могут быть использованы для подготовки нефти к трубопроводному транспорту и получению сырья для переработки в товарные моторные топлива. Данные по механообработке остатков высокопарафинистых нефтей в присутствии кварца или доноров водорода (тетралин и другие нафтеноарены) могут быть использованы в технологической схеме малотоннажных нефтеперерабатывающих установок для повышения глубины переработки.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались на VI международной конференции “Химия нефти и газа” (г.Томск, 2006), II International Chemistry Symposium “Key Issues in Chemistry and Environmental Problems-2006” (Ulan-bator, Mongolia, 2006), V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying “INCOME-2006” (Новосибирск, 2006), 233rd ACS National Meeting (Chicago, USA, 2007), International Conference “Molecular Structure of Heavy Oil and Coal Liquefaction Products” (Lyon, France, 2007), IV Всероссийской научной молодёжной конференции “Под знаком Сигма” (г.Омск, 2007), IV Всероссийской научно-практической конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”(г.Томск, 2007).

Работа выполнялась в рамках Соглашения о научно-техническом сотрудничестве между Академиями наук России и Монголии от 11.04.2001 г., договора о научном сотрудничестве между Институтом химии нефти СО РАН и Институтом химии и химической технологии Монгольской Академии наук от 16.05.2003г., в соответствии с планом научно-исследовательских работ по комплексному интеграционному проекту СО РАН № 4.11 на 2006-2008 г.г.

**Публикации.** По теме работы опубликовано 14 работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в список ВАК, 2 статьи в журналах МАН, 2 статьи в международных сборниках, 6 докладов и тезисы двух докладов в трудах международных и российских конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 124 наименований. Работа содержит 125 страниц машинописного текста и включает 24 рисунка и 32 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

### **Глава 1. Обзор литературы. Состояние вторичных процессов и новые подходы к созданию технологии углубленной переработки нефти**

Представлен обзор литературных данных по современному состоянию вторичных процессов, повышающих степень использования нефти и качества получаемых нефтепродуктов. Отмечены преимущества и недостатки таких вторичных процессов, как каталитический крекинг, термокрекинг и висбрекинг. Представлены способы увеличения глубины переработки нефтей на основе нетрадиционных процессов воздействия. Подробно описаны озонная технология и механохимия, а также уделено вни-

мание другим методом, предлагаемых для углубления нефтепереработки и повышения качества получаемых продуктов.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись нефти месторождений Тамсагбулаг (скв. 19-3) и Зуунбаян (скв. 14-1), разрабатываемых на территории Тамсагской и Восточно-Гобийской нефтеносных провинций Монголии. Для исследования каталитического облагораживания использовались прямогонные бензиновые фракции (нк-180 °С), полученные разгонкой нефтей в аппарате АРН-2. Катализатором при облагораживании бензиновых фракций служил высококремнеземный цеолит (ВКЦ) с силикатным модулем 60.

Каталитическое облагораживание прямогонных бензиновых фракций проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ВКЦ-М60 ( $V=5 \text{ см}^3$ ) при температурах 280, 300, 320, 360 и 400 °С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи исходного сырья  $1,0 \text{ ч}^{-1}$ .

Механохимической обработке подвергались сырая и отбензиненная (выше 200 °С) нефти, а также мазут (остаток выше 350 °С), полученный из нефти месторождения Тамсагбулаг. В качестве минеральной добавки при механоактивации использован природный кварц (размер частиц 0,2 мм). Для дополнительного введения водорода при механохимических реакциях остатка в реактор вводили тетралин, природный газ, ацетилен и водород.

В качестве депарафинирующего агента использован сжиженный бытовой газ, главным образом, являющийся смесью пропана и н-бутана.

Физико-химические характеристики нефтей и полученных нефтепродуктов определены соответствующими стандартными методами.

Образцы нефтей подвергали обработке озono-кислородной смесью на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа. Озонирование проводили при 40 °С для снижения вязкости нефти и обеспечения лучшего барботажа газа через слой нефти. Количество поглощенного озона варьировали от 1,5 до 30 г на 1 кг нефти. Начало проскока озона сквозь реакционную зону устанавливали по изменению окраски раствора КJ в склянке, через которую пропускали поток отходящего из реактора газа. Для разрушения озонидов продукты озонирования подвергали термокрекингу при 360 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении в колбе, снабжённой обратным холодильником и приемниками для лёгких фракций и газов. Разгонку последовательно озонированных и термолизированных нефтей осуществляли до 200 °С при

атмосферном давлении и выше 200 °С – в вакууме.

Механохимическую обработку нефтей и нефтяных остатков проводили в планетарной мельнице АГО-2. В качестве воздействующих тел использованы стальные шары диаметром 8 мм и массой 2 г; загрузка барабана -реактора соответствовала ударно–стирающему режиму работы, обеспечивающему максимальное воздействие мелющих тел на объект исследования.

Эксперименты по депарафинизации нефти проводили на лабораторной установке. Нефть помещали в миксер-экстрактор и напускали самотеком из баллона расчетное количество сжиженного газа при соотношениях нефть:растворитель (пропан-бутан), равном 1:4. Количество введенной смеси контролировали весовым методом.

Хроматографический анализ газообразных продуктов и бензиновых фракций проводили на хроматографе «ЛХМ-80», снабженном детектором по теплопроводности. Для жидких продуктов использовали набивную колонку, наполненную адсорбентом  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированным 7 %  $\text{NaHCO}_3$ , а для газообразных продуктов - колонку с огнеупорным кирпичом С-22, модифицированным неподвижной фазой 15 % ПФМС-4, в режиме линейного программирования температуры от комнатной до 220 °С, со скоростью нагрева 8 °С/мин. Анализ бензиновых фракций после озонирования был проведен на хроматографе «Цвет 100М»: детектор пламенно-ионизационный, колонка капиллярная, смоченная OV-101 (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм), стационарная фаза - OV-101, газ-носитель - азот, в режиме программирования температуры до 250 °С со скоростью 3 °С/мин. Газообразные продукты термолитического озонирования нефтей и механохимической обработки, анализировали на хроматографе «Хроматрон» в колонке, наполненной цеолитом СаА ( фракция 0,25-0,50 мм, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм) и в колонке длиной 7 м и диаметром 3мм, содержащей сферохром, импрегнированный неподвижной фазой ТЭГМ.

Вещественный состав исходных и обработанных образцов определяли общеизвестными методами, основанными на использовании н-гексана в качестве растворителя на стадиях осаждения асфальтенов и адсорбционного разделения деасфальтенизатов) в аппарате Сокслета при последовательном экстрагировании масел (углеводородов) н-гексаном и смолистых веществ - смесью этанол-бензол (1:1).

Анализ индивидуальных алканов в нефтях и продуктах, полученных после обработки, проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в кварцевых капиллярных колонках (25 м x 0,22 мм), стационарная фаза-полидиметилсилоксан SE-52, линейное повышение температуры от 50 до 290 °С со скоростью 3 °С/мин. Концентрации индивидуальных н-алканов рассчитывали по ме-

тоду внутреннего стандарта, в качестве репера использовали н-гексадекан. ИК-спектры исходных и озонированных образцов нефтей регистрировали на приборе SPECORD 71 IR в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ .

### **Глава 3. Оценка нефтей Монголии как сырья для получения моторных топлив и других нефтепродуктов**

Физико-химические данные по нефтям месторождений Тамсагбулаг (скв. 19-3) и Зуунбаян (скв. 14-1) представлены в табл. 1.

Разгонкой по ГОСТ 2177-99 получены: 15.0 % бензиновой фракции до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  и 51.0 % мас. фракции до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  из тамсагбулагской нефти а также 11.0 % бензиновой и 38.0 % дизельной фракции из зуунбаянской нефти. Тамсагбулагская нефть характеризуется малым содержанием смол (4.67 % мас.) и асфальтенов (всего 0.26 % мас.), в зуунбаянской нефти при малом содержании асфальтенов (0.22 % мас.) отмечается высокая концентрация смолистых веществ (14.7 % мас.). Иными словами, зуунбаянская нефть относится к высокосмолистым, а тамсагбулагская – к малосмолистым.

Исследованные нефти обогащены н-алканами, концентрация н-алканов  $\text{C}_{10+}$  составляет 31.17 и 18.01 % мас. в тамсагбулагской и зуунбаянской нефти соответственно, причём, 16.87 и 11.12 % мас. приходятся на твёрдые углеводороды  $\text{C}_{17}-\text{C}_{38}$ . По содержанию н-алканов, в том числе твёрдых, тамсагбулагская и зуунбаянская нефти относятся к высокопарафинистым. Из-за высокого содержания н-парафинов монгольские нефти застывают при  $20$  и  $29 \text{ }^\circ\text{C}$ , что создаёт проблемы при их добыче, транспортировке и переработке. При получении нефтепродуктов из этих нефтей парафины переходит в состав полученных нефтепродуктов, вследствие чего качество последних ухудшается.

В обеих нефтях во фракциях, выкипающих до  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ , сера отсутствует, во фракции  $370 - 380 \text{ }^\circ\text{C}$  ее количество составляет 0.04 %, во фракции  $380 - 390 \text{ }^\circ\text{C}$  - повышается до 0.06 % и в последующих фракциях до  $460 \text{ }^\circ\text{C}$  тамсагбулагской нефти содержание серы остается постоянным (0.06 %). Основная масса сернистых соединений в обеих нефтях содержится в гудроне ( $> 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ): содержание общей серы составляет 0.18 в тамсагбулагской и 0.16 % мас. в зуунбаянской.

Из индивидуального состава прямогонных бензиновых фракций (нк- $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей видно, что эти фракции обеих нефтей больше всего содержат н- и изопарафинов, причём содержание н-декана, н-нонана, изооктанов, изодеканов и изононанов превосходит содержание остальных углеводородов.

В бензиновых фракциях тамсагбулагской и зуунбаянской нефтей содержится



68.5 и 61.9 парафиновых, 14.0 и 8.9 нафтеновых и 17.5 и 29.2 % мас. ароматических углеводородов соответственно, причем на долю н-парафинов в них приходится 26.8 и 30.0 %, на долю изопарафиновых – 41.7 и 31.9 %.

Таблица 1 - Физико-химическая характеристика монгольских нефтей

Показатели	Тамсагбулаг	Зуунбаян
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	835.9	887.5
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с (сСт): при 20 °С	не течёт	не течёт
при 30 °С	17.06	не течёт
при 40 °С	8.53	46.32
при 50 °С	5,48	31.41
Температура вспышки, °С:		
в открытом тигле	22.5	56.0
в закрытом тигле	21.5	41.5
Элементный состав, % мас.:		
сера	0.06	0.02
азот	0.14	0.46
углерод	86.46	86.28
водород	13.28	12.23
кислород	0.06	0.93
Давление насыщенных паров, кПа:		
при 38 °С	8.8	11.2
при 50 °С	12.7	14.6
Содержание, % мас.:		
н-алканов	31.17	18.01
твёрдых парафинов	16.87	11.12
механических примесей	0.007	0.012
хлоридов (мг/дм <sup>3</sup> )	3.24	2.96
Температура застывания, °С	20.0	290
Молекулярная масса, а.е.м	295	397
Вещественный состав, % мас.:		
масла	95.07	85.11
смолы силикагелевые	4.67	14.67
асфальтены	0.26	0.22
Фракционный состав, % об. выкипает:		
н.к., °С	77.0	90.0
до 120 °С	1.0	2.0
до 150 °С	6.5	6.0
до 200 °С	15.0	11.0
до 250 °С	24.0	17.0
до 300 °С	36.0	25.0
до 350 °С	51.0	38.0

Отметим, что в бензиновых фракциях метановых нефтей иных нефтеносных регионов, как правило, доминируют н-алканы. Низкие значения октановых чисел (52 и 56) бензиновых фракций обусловлены высокими содержаниями в них н-парафинов. Бензиновые фракции не удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51105-97 на автомо-

бильные бензины по температурам выкипания 10 и 50 % об. и начала кипения, что обусловлено низким содержанием в них легких фракций, особенно в зуунбаянской нефти.

Для оценки возможности получения товарных дизельных топлив из исследуемых нефтей изучены фракции 140-320 и 180-350 °С. По кинематической вязкости, плотности, температуре вспышки в закрытом тигле, содержанию серы, коксуемости 10 %-ного остатка и по температурам выкипания 50 и 96 %, несмотря на небольшие отклонения этих показателей от стандартных значений, эти фракции удовлетворяют требованиям ГОСТ 305-82 на летнее и зимнее дизельные топлива. Однако температуры их застывания (минус 11 и 0.5 °С) и помутнения (минус 9 и плюс 1.5 °С) не отвечают техническим требованиям на дизельные топлива. Это диктует необходимость проводить их частичную депарафинизацию.

Вакуумные остатки разной глубины отбора - выше 350, 400 и 460 °С характеризуются средней плотностью, высокой температурой застывания, малым содержанием серы и низкой условной вязкостью при 80 и 100 °С. Однако главным препятствием получения дорожных битумов из монгольских нефтей является высокое содержание n-парафиновых углеводородов. Кроме того, для получения качественных дорожных битумов явно недостаточно содержание в этих остатках асфальтенов и смол.

Однако остатки выше 400 и 460 °С монгольских нефтей можно использовать в качестве котельных топлив (мазатов), на что указывает соответствие их по условной вязкости при 80 °С топочным мазутам марок 40 и 100 (ГОСТ 10585-75). В данных топливах требования по содержанию серы жесткие, однако содержание серы в изученных остатках удовлетворяет этим требованиям. Из этих остатков можно получать и флотские мазуты Ф-5 и Ф-12, для чего рекомендуется смешивать их с дизельными фракциями и вводить депрессорные присадки.

#### **Глава 4. Каталитическое облагораживание прямогонных бензиновых фракций нефтей**

В процессе превращения прямогонных бензиновых фракций (н.к-180 °С) нефтей на цеолитном катализаторе основными газообразными продуктами являются алканы  $C_1-C_4$ , их содержание изменяется от 74.7 до 81.7 % мас. В их составе преобладают пропан и n-бутан, доли иных газообразных углеводородов малы.

При различных температурах процесса цеоформинга бензинов тамсагбулагской нефти образуется от 3 до 5 % мас. алкенов, в основном, этилена и пропилена. В газообразных продуктах, получаемых при переработке прямогонной бензиновой фракции зуунбаянской нефти, содержится втрое больше олефинов  $C_2-C_4$  по

сравнению с тамсагбулагской нефтью. Кроме того, в составе газообразных продуктов присутствуют изоалканы, что свидетельствует о протекании реакции изомеризации n-алканов и расщепления высокомолекулярных изоалканов на активных центрах цеолита.

С повышением температуры реакции углеводородный состав катализаторов значительно изменяется: в них понижается содержание n-алканов (в тамсагбулагской бензиновой фракции с 26.8 до 8.9 %, в зуунбаянской с 30.0 до 7.2 % мас.) и повышается количество ароматических углеводородов (в тамсагбулагской с 17.5 до 65.1 %, в зуунбаянской с 29.3 до 65.5 % мас.). Среди ароматических углеводородов увеличивается концентрация бензола, толуола и ксилолов (рис. 1).

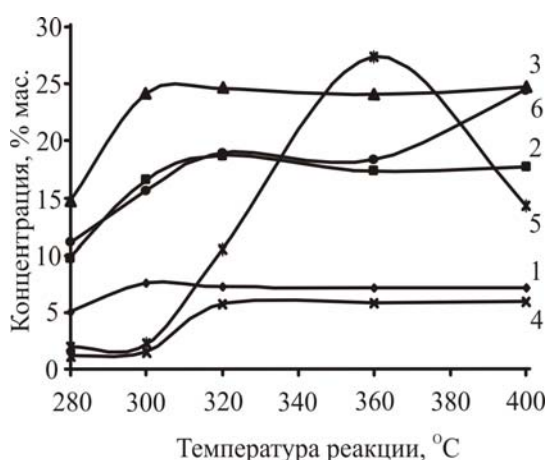


Рисунок 1. Влияние температуры реакции на содержание бензола (1, 4), толуола (2, 5) и ксилолов (3, 6) в бензинах, полученных при переработке прямогонных бензиновых фракций зуунбаянской (1, 2, 3) и тамсагбулагской (4, 5, 6) нефтей

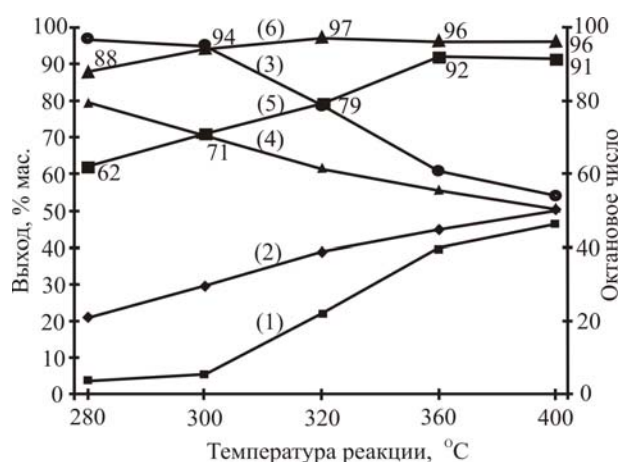


Рисунок 2. Зависимость выхода газов (1, 2) и катализаторов (3, 4), полученных при переработке прямогонной бензиновой фракции тамсагбулагской (1, 3, 5) и зуунбаянской (2, 4, 6) нефтей, а также октановых чисел (5, 6) образующихся бензинов от температуры процесса

Так в катализатах, полученных из прямогонной бензиновой фракции зуунбаянской нефти, содержание бензола с увеличением температуры реакции повышается с 2.0 в исходной фракции до 7.6 % в случае проведения реакции при 300 °C, а в катализатах прямогонного бензина из тамсагбулагской нефти повышается с 0.8 в исходной фракции до 5.7 % мас. (при 320 °C). При дальнейшем повышении температуры реакции концентрации бензола в катализатах меняются незначительно.

Судя по количествам n-алканов в катализатах, при каталитическом облагораживании n-алканы подвергаются изомеризации, дегидрированию до олефинов, дегидроциклизации и гидрокрекингу. Изомеризация n-алканов, протекающая при каталитическом облагораживании, приводит к образованию разветвленных углеводородов.

Выходы катализаторов, образующихся при превращении бензиновых фракций обеих нефтей, снижаются с ростом температуры процесса. Это свидетельствует о том, что при высоких температурах на цеолитном катализаторе идет крекинг н-алканов, содержащихся в исходных бензиновых фракциях, с образованием легких углеводородов. Групповой углеводородный состав образующихся в реакции газов, как уже было отмечено выше, незначительно меняется с ростом температуры, а их выход повышается до 47-49 % мас.

Октановые числа катализаторов, полученных при переработке прямогонной бензиновой фракции зуунбаянской нефти при температурах 280-300 °С, повышаются до 94 пунктов, и при больших температурах изменяется незначительно (рис. 2, кривая 5). Октановые числа катализаторов, полученных при переработке прямогонной бензиновой фракции тамсагбулагской нефти при температурах 280-360 °С, повышается до 95 пунктов (рис. 2, кривая 6). Таким образом, для получения высокооктановых бензинов каталитическое облагораживание прямогонного бензина тамсагбулагской нефти следует вести при температуре выше 300-320 °С, а прямогонной бензиновой фракции зуунбаянской нефти - при 280-300 °С.

## **Глава 5. Изучение нетрадиционных способов повышения выхода дистиллятных фракций из высокопарафинистых нефтей и улучшения качества нефтепродуктов**

### **5.1. Озонирование нефтей и термолиз продуктов озонирования**

Результаты превращений нефтей на разных стадиях процесса озонирования представлены в табл. 2. После озонирования нефтей количества в них смол и асфальтенов увеличивались симбатно углублению процесса озонирования. Как видно на рис. 3а и 3б, при расходе озона 30.6 г/кг нефти их сумма достигает 21.6 % в тамсагбулагской нефти и 19 % мас. в зуунбаянской. При озонировании нефтей в процесс активно вовлекаются как содержащиеся в них высокомолекулярные гетероатомные соединения, так и полициклоароматические углеводороды и гетерокомпоненты масляных фракций.

Из полученных данных видно, что, присоединив атомы кислорода, компоненты масел превращаются в высокомолекулярные вещества (количество смолисто-асфальтеновых компонентов возрастает). Их содержание особенно резко повышается на последних стадиях озонирования нефти.

Известно, что при взаимодействии компонентов нефти с озоном идут реакции электрофильного присоединения  $O_3$  и побочного радикально-цепного окисления в которых озон играет роль инициатора.

Прослеживается прямая связь между количеством поглощённого озона и содержанием САВ.

Таблица 2 - Групповой состав и физико-химические характеристики озонированных образцов тамсагбулагской нефти и её остатков (выше 350°C)

Показатели	Расход озона, г/кг					
	0.0	1.5	4.6	8.7	12.2	30.6
Вещественный состав сырой и озонированных нефтей, % мас.						
Асфальтены	0.26	0.36	0.29	1.69	2.66	9.66
Смолы	4.67	4.90	7.57	9.21	10.26	11.95
Масла	95.07	94.74	92.14	89.1	87.08	78.39
Алканы	31.12	36.74	38.74	31.39	33.29	37.41
Твердые парафины	16.87	21.93	24.33	16.93	18.94	20.42
Вещественный состав остатков сырой и озонированных нефтей, % мас.						
Асфальтены	0.50	0.64	0.74	2.01	2.67	3.59
Смолы	6.55	7.12	7.98	8.85	10.92	14.83
Масла	92.95	92.24	91.28	89.14	86.41	81.58
Физико-химические характеристики сырой и озонированных нефтей						
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	835.9	838.1	841.2	844.1	849.5	859.3
Кин.вязкость, сСт: при 20 °C	не течёт					
при 30 °C	17.1	19.8	21.9	37.8	62.9	46.1
при 40 °C	8.5	8.8	10.5	14.3	18.8	16.4
Температура застывания, °C	20.0	23.0	23.0	23.0	23.5	25.0
Молекулярная масса, а.е.м	295	271	336	318	344	300

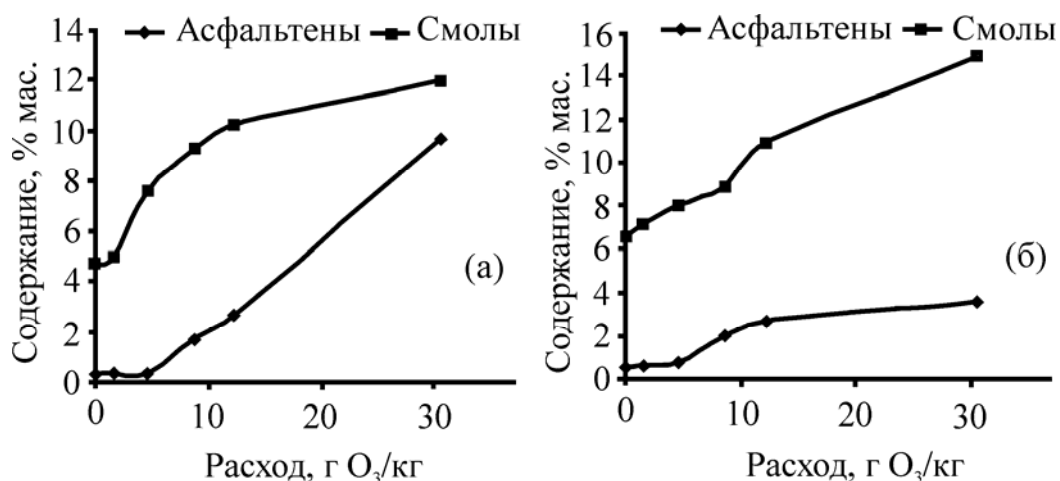


Рисунок 3 - Изменение содержания смол и асфальтенов в тамсагбулагской нефти (а) и остатке выше 350 °C (б) с увеличением количества поглощенного озона

С изменением состава высокопарафинистых нефтей при озонировании происходит глубокое изменение и их физико-химических характеристик (табл. 2). Так, образование высокомолекулярных соединений обуславливает повышение плотности и кинематической вязкости нефти в результате озонирования.

При термоллизе озонированных тамсагбулагских нефтей образуется преимущественно  $\text{CO}_2$  и весьма мало  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Преимущественное образование  $\text{CO}_2$  указывает на разрушение образовавшихся продуктов озонирования компонентов нефти, а метан и этан являются продуктами крекинга нефтяных компонентов.

После термоллиза озонированных образцов проводилась их разгонка на фракции. Результаты показывают, что с применением озона удается повысить выход фракций, выкипающих до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , при расходе озона 4.6 и 8.7 г/кг нефти на 4 и 5 % мас. соответственно. С увеличением концентрации озона содержание нормальных алканов и изоалканов в бензиновой фракции озонированных и термоллизированных нефтей изменяется незначительно, концентрация нафтеновых углеводородов понижается с 26.1 до 17.8 % мас., а доля ароматических углеводородов повышается с 4.6 до 8.0 % мас.

Получаемые в результате бензиновые фракции заметно обогащаются ароматическими углеводородами по сравнению с прямогонными бензиновыми дистиллятами сырой нефти, тогда как содержание аналогичных углеводородов и молекулярных фрагментов в компонентах керосино-газойлевой и масляной фракциях, наоборот, снижается. Эти изменения углеводородного состава обуславливают более высокие октановые числа в получаемых описанным способом бензинах. Количество неидентифицированных углеводородов существенно увеличивается с 4 до 8 % мас., по-видимому, за счёт образования ненасыщенных углеводородов и окисленных соединений.

## **5.2. Механообработка сырой и отбензиненной нефти и остатков**

Представлены данные по механоактивации сырой нефти месторождения Тамсагбулаг в табл. 3. В результате вязкость нефти снизилась от 17 до 13 сСт. Вещественный состав нефти изменяется в результате механообработки более существенно, преимущественно за счёт увеличения доли смолисто-асфальтовых компонентов. Наиболее ощутимо в 3-4 раза увеличивается количество асфальтенов. Это объясняется особенностью механохимических реакций, когда механическая энергия, подведённая к молекуле углеводородов, распределяется между её отдельными связями неравномерно, в результате чего, соотношение скоростей разрыва ослабленных и обычных связей в макромолекулах определяется не столько соотношением их прочностей, сколько вероятностью локализации на них напряжений.

Содержание n-алканов и твёрдых парафинов после механоактивации (МА) в течение 1 мин повышается, а после обработки продолжительностью 10 мин снижается до величины, меньшей, чем в исходной нефти. Это объясняется тем, что изменения количества алканов в процессе механоактивации, видимо, связано с высвобождением

алкильных фрагментов при деструкции высокомолекулярных веществ в начальный период МА и последующем их распаде при длительном воздействии механической энергии. Деструкция молекул n-алканов подтверждается снижением их содержания на 7.5 % мас. в механообработанной нефти, в том числе твёрдых парафинов на 4.2 % мас.

Таблица 3 - Изменение физико-химических характеристик механоактивированной тамсагбулагской нефти

Показатели	Время механоактивации, мин			
	0,0	1,0	3,0	10,0
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	835,9	836,1	835,2	837,9
Кин. Вязкость, сСт: при 20 °C	не течёт	не течёт	не течёт	не течёт
при 30 °C	17,06	13,1	13,6	14,0
при 40 °C	8,53	7,90	8,00	8,20
Молекулярная масса, а.е.м	295	283	288	362
Вещественный состав, % мас.:				
асфальтены	0,26	1,05	0,89	1,10
смолы силкагелевые	4,67	5,35	7,95	6,20
масла	95,07	93,6	91,16	92,7
Содержание, % мас.:				
n-алканы C <sub>10+</sub>	31,12	53,11	37,74	23,57
твёрдые парафины	16,87	29,81	20,18	12,68

Механоактивацию отбензиненной тамсагбулагской нефти в присутствии частиц кварца проводили на установке АГО-2 в течение 10 минут. Деструкция углеводородов в процессе механообработки отбензиненной тамсагбулагской нефти сопровождается образованием газов, преимущественно водорода (65,4 % об.), метана (33.8 % об.) и этана (0,8 % об.). Это объясняется тем, что при механоактивации в присутствии кварца отбензиненная нефть подвергается деструкции больше, чем сырая, потому что изначально отсутствуют легкокипящие компоненты, что приводит к смещению равновесия в системе.

Из физико-химических характеристик исходной тамсагбулагской отбензиненной нефти и подвергнутой механообработке видно, что при комнатной температуре как механообработанная, так и исходная нефть, не течет, однако при температуре 30 °C вязкость механообработанного образца ниже, чем исходного. Это связано с тем, что при механоактивации идет крекинг с разрушением высокомолекулярных соединений на поверхности кварца, с образованием низкомолекулярных углеводородов.

Т.к. кварц является достаточно твердым минералом, то данный факт может играть роль при рассмотрении одного из механизмов процесса механодеструкции углеводородов. Так, увеличение модуля упругости частиц твердой фазы может

приводить к более упругому взаимодействию при ударе мелющих тел и, как следствие, к более глубоким химическим превращениям веществ в зоне удара.

Количество асфальтенов повышается с 0.29 до 0.48 % мас. в механообработанном образце. После механообработки содержание смол в нефти увеличилось незначительно (на 0,16 % мас.). В результате механообработки изменяются не только физико-химические свойства, групповой состав, а также распределение n-алканов, как показано на рис. 4. В процессе механохимического воздействия наблюдается изменение углеводородного состава

исходного объекта. О протекании механохимических реакций свидетельствует наличие в продуктах газообразных и низкокипящих углеводородов, не содержащихся в исходных образцах. Наряду с образованием газообразных углеводородов в продуктах реакции понижается содержание неразветвлённых углеводородов, а также образуются низкомолекулярные.

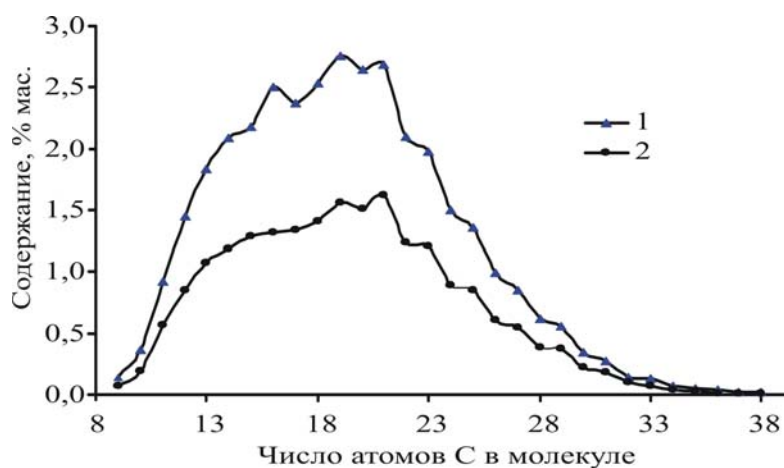


Рисунок 4 - Молекулярно массовое распределение n-алканов в исходной (1) и механообработанной отбензиненной (2) тамсагбулагской нефти

Видно, что доля алканов, в том числе твердых, в механообработанном образце ниже, чем в исходной отбензиненной нефти. В исходной отбензиненной нефти содержание n-алканов составляет 35.28 % мас., в механообработанной – 19.48 % мас., содержание твердых парафинов – 24.04 и 13.53 % мас. соответственно. При этом характер молекулярно-массового распределения n-алканов отбензиненной тамсагбулагской нефти и продуктов механообработки сохраняется.

Результаты фракционной разгонки до и после механообработки (рис. 5) показали, что при механообработке отбензиненной нефти с кварцем образуются продукты с более низкой температурой начала кипения. Из механообработанной отбензиненной нефти дополнительно отгоняется 9,1 % мас. фракций, выкипающих до 200 °С, и на 13,8 % мас. увеличивается выход фракций, выкипающих до 350 °С.

По нашему мнению механизм деструкции углеводородов при механообработке комплексный. Зарождение радикального процесса происходит, вероятно, во время механического разрушения кристаллов кварца. Центрами хемосорбции могут стать разорванные или деформированные кремний-кислородные связи. На этих парамаг-



нитных центрах могут сорбироваться молекулы тяжёлых нефтяных остатков с последующим расщеплением наименее прочных связей и образованием низкомолекуляр-

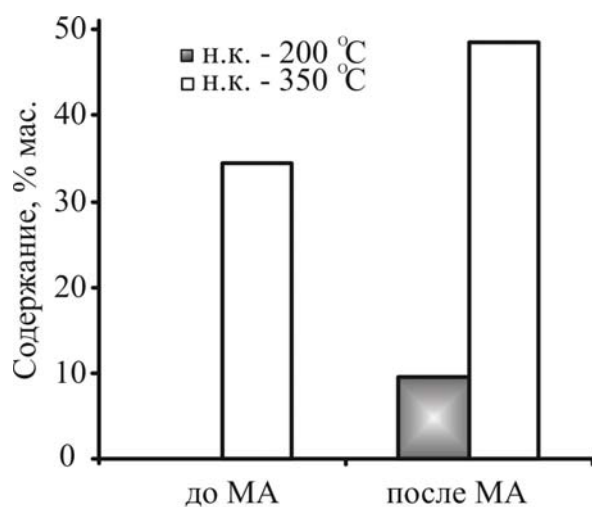


Рисунок 5 - Изменение фракционного состава отбензиненной нефти в результате механообработки

мазута превращаются в низкомолекулярные углеводороды.

Учитывая протонодефицитность исходного сырья, его механообработку осуществляли в присутствии доноров водорода. При добавлении тетралина в концентрации до 5 % мас. выход светлых фракций при механоактивации мазута увеличиваются до 9,1 % мас. Последующее увеличение концентрации тетралина более 5 % не влияет на выход светлых фракций (~ 5 %), а даже приводит к незначительному снижению. Можно предположить, что при данных условиях проведения эксперимента концентрации тетралина 5% достаточно для гидрирования образующихся при деструкции углеводородных радикалов.

При механоактивации исходного мазута в атмосфере водорода в составе газовых продуктов присутствует только водород. При введении в реакцию ацетилена, способного к образованию прото-

нов, в составе газовой фазы после механоактивации мазута присутствуют водород и метан, что указывает на деструкцию высокомолекулярных нефтяных компонентов мазута, т.е, происходит интенсификация механохимической деструкции за счёт обра-

ных продуктов и радикалов, инициирующих реакции, протекающие по радикально-цепному механизму

После механоактивации исходного мазута выше 350 °C в реакторе образуются легкие фракции, выкипающие до 350 °C, т.е, идет разрушение высокомолекулярных соединений. По полученным данным можно предположить, что при столкновении шаров высокомолекулярные соединения

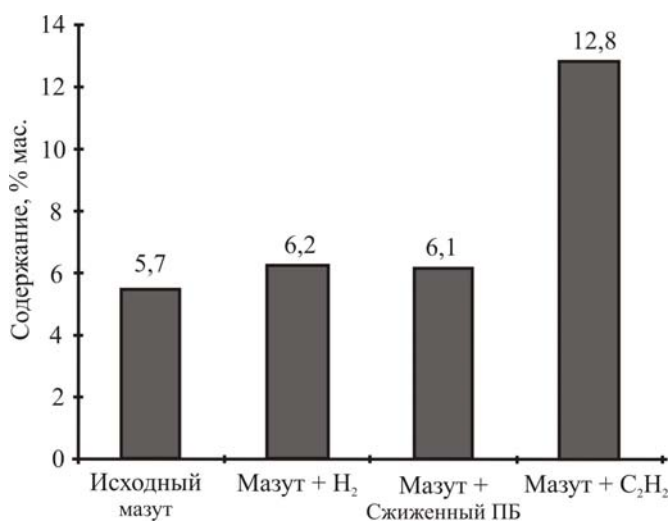


Рисунок 6 - Содержание фракций нк-350 °C, образующихся после механоактивации в атмосфере различных газов

зования и участия радикалов, образующихся при разрыве тройной связи ацетилена.

В процессе ацетилен играет роль инициатора химических реакций при механо-химическом превращении. Это подтверждается 2х-кратным повышением выхода легких фракций в экспериментах с использованием ацетилена (рис 6).

### 5.3. Депарафинизация как способ улучшения качества нефтей

В исходных нефтях идентифицированы н-алканы по  $C_{38}$ . В ряду  $C_{10}$ - $C_{38}$  их молекулярно-массовое распределение (ММР) унимодальное с максимумом, приходящимся на углеводороды  $C_{18}$ - $C_{21}$ . После депарафинизации сырых нефтей месторождений Тамсагбулаг и Зуунбаян сжиженным газом в виде осадков отделялись 26.7 и 33.5 % сырья (табл. 4), в которых твердый парафин составляет 46.79 и 22.56 % мас. соответственно. Состав и молекулярно-массовое распределение н-алканов в полученных осадках несколько отличаются от таковых в исходных нефтях: присутствуют все углеводороды от  $C_{11}$  до  $C_{38}$ , но их ММР имеют четко выраженный максимум, приходящийся на  $C_{21}$ - $C_{23}$ .

Таблица 4 - Изменение группового состава и физико-химических свойств нефтей при их очистке сжиженным газом

Показатели	Тамсагбулагская нефть			Зуунбаянская нефть		
	исх. нефть	рафинат	осадок	исх. нефть	рафинат	осадок
Выход, % мас.	100	71,8	26,7	100	63,4	33,5
Компонентный состав, % мас.						
Асфальтены	0,26	отс.	1,06	0,22	отс.	0,65
Смолы	4,67	4,20	6,17	14,67	9,89	25,07
Масла	95,17	95,80	92,77	85,11	90,11	74,28
Содержание, % мас.						
н-Алканы	31,17	21,78	55,04	18,01	8,28	38,09
Твёрдые парафины	16,87	8,16	46,79	11,12	5,62	22,56
Физико-химические характеристики						
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	835,9	839,2	-	887,5	861,2	-
Тем. застывания, °С	20,0	-5,0	43,0	29,0	-4,0	48,0
Кинематическая вязкость, сСт:						
при 20 °С	не течёт	11,27	-	не течёт	32,59	-
при 30 °С	17,06	8,37	-	не течёт	21,63	-
при 50 °С	-	-	58,6	-	-	64,8

В очищенных нефтях количество твердых углеводородов  $C_{17+}$  уменьшается: в тамсагбулагской нефти с 16.7 до 8.9; в зуунбаянской нефти с 11.1 до 5.6 % мас. Компоненты тяжелее  $C_{25}$  в депарафинированных нефтях отсутствуют.

Итак, при депарафинизации нефть частично очищается от высокомолекулярных парафинов, а в рафинате концентрируются преимущественно более низкомолекуляр-

ные углеводороды. Совместно с парафином в осадки выделяется почти половина содержащихся в исходных нефтях смол и все асфальтены. Это связано с тем, что смолисто-асфальтеновые вещества в неполярных растворителях (углеводороды метаного ряда) хуже растворяются и оседают на внутренней поверхности реактора до стадии фильтрации.

Изменения химического состава, происшедшие в процессе депарафинизации, приводят к существенным изменениям физико-химических свойств и фракционного состава нефтей. После депарафинизации плотность нефтей меняется незначительно, но в 3 раза уменьшается их вязкость, на 25 и 33 °С снижается температура застывания. Температура начала кипения при разгонке по ГОСТ 2177 повысилась до 98 и 108 °С за счёт осаждения сжиженным газом почти всех легких углеводородов по  $C_7$  включительно. Суммарный выход светлых дистиллятов нк-350 °С из очищенной нефти существенно возрос, так как в состав осадка переходят преимущественно компоненты высококипящих нефтяных фракций. Температура плавления парафинов, полученных из осадка тамсагбулагской очищенной нефти равна 52.6, а зуунбаянской 54.4 °С. Полученные в процессе депарафинизации осадки можно использовать в качестве сырья для производства товарных парафинов.

В результате депарафинизации нефтей получают безасфальтеновые, средне-смолистые продукты, которые можно легче транспортировать по трубопроводу и перерабатывать в товарные продукты. После обработки нефтей сжиженным газом увеличивается октановое число бензиновых фракций: в тамсагбулагской бензиновой фракции с 52 до 90 пунктов; в зуунбаянской фракции с 56 до 75 пунктов. Это связано с удалением n-алканов до  $C_{10}$  из очищенных нефтей вместе с газами при фильтрации. Благодаря чему повышается доля ареновых и нафтеновых углеводородов, что позволяет использовать их в качестве высокооктановых компонентов бензина.

Из приведенных в табл. 5 данных видно, что товарно-технические характеристики фракций 180-350 °С, выделенных из очищенных монгольских нефтей, практически соответствуют требованиям ГОСТ на дизельные топлива, в том числе, по температурам застывания и помутнения.

Остатки (выше 350 °С) монгольских нефтей характеризуются средней плотностью, высокой температурой застывания, малым содержанием серы.

Главным препятствием получения моторных масел из монгольских нефтей является высокое содержание n-парафиновых углеводородов и повышенные доли асфальтенов и смол.

Таблица 5 - Физико-химические характеристики дизельных фракций (180-350 °С) сырых и очищенных нефтей

Показатели	Тамсагбулаг		Зуунбаян		ГОСТ 305-82
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
Выход, % мас.	33,6	43,5	20,3	34,1	-
Цетановый индекс	59,8	60,3	63,7	64,1	>45,0
Плотность, при 20 °С г/см <sup>3</sup>	0,8134	0,8098	802,8	808,2	<860,0
Кинематическая вязкость при 20 °С, сСт	4,62	4,01	4,73	4,06	3,0-6,0
Фракционный состав, °С:					
50 % об.	272	268	271	274	<280
96 % об.	339	340	322	348	<360
Температура, °С					
вспышки (в закрытом тигле)	88,0	76,0	84,0	81,0	>40,0
застывания	-0,5	-10,0	1,0	-8,0	<-10,0
помутнения	1,5	-5,0	2,0	-4,0	<-5,0
Содержание серы, % мас.	0,08	0,06	0,04	0,04	<0,2
Коксуемость 10%-ного остатка, %	0,13	0,06	0,16	0,08	<0,2

Из-за этого остатки таких нефтей невозможно использовать для получения товарных продуктов (масел, битумов и др.) без проведения вторичных процессов их переработки. Качество остатков улучшается после удаления смолисто-асфальтеновых веществ и твёрдых парафинов.

## ВЫВОДЫ

Впервые по полной программе исследования нефтей изучены физико-химические свойства, вещественный состав и товарно-технические характеристик высокопарафинистых монгольских нефтей месторождений Тамсагбулаг и Зуунбаян, их бензиновых, дизельных фракций и остатков асмосферно-вакуумной перегонки. Установлено, что прямогонные фракции монгольских нефтей не могут использоваться в качестве бензинов, дизтоплив, строительных и дорожных битумов без вторичных процессов переработки и облагораживания.

На основании результатов проведенных исследований влияния нетрадиционных физических и химических воздействий на высокопарафинистые нефти и их остатки сделаны следующие выводы.

1. Озонированием высокопарафинистых нефтей и их фракций с последующим термическим разложением продуктов удается достичь увеличения выхода топливных фракций на 5 %. Изменения группового состава нефтей при озонировании

связаны с образованием кислородсодержащих соединений, т.е. укрупнением молекул САВ, что приводит к изменению их физико-химических свойств.

2. Механоактивация нефти и нефтяных остатков позволяет снизить на 7.5 % содержание в них n-алканов, в первую очередь (на 4.2 %) высокомолекулярных  $C_{17}$ - $C_{38}$  вследствие их деструкции.
3. Установлено, что при механоактивации отбензиненной высокопарафинистой нефти с природным кварцем происходит снижение доли n-алканов на 15.8, в том числе твёрдых парафинов на 10,5, увеличение топливных фракций на 13.8 % мас., образование газообразных продуктов ( $C_1 - C_3$ ) в количестве 4 % мас.
4. Показано, что в присутствии водорододонорного растворителя (тетралин) при механоактивации мазута удается дополнительно повысить выход светлых фракций на 9.1 %.
5. Впервые показано, что при механоактивации мазута с ацетиленом образуются до 12,8 % мас. легких фракций и газообразных продуктов, в т. ч. водорода и метана.
6. Найдены оптимальные условия (300-320 для тамсагбулагской и 280-300 °С для зуумбаянской нефти) превращения низкооктановых компонентов прямогонных бензиновых фракций на катализаторе ВКЦ-М60, при которых содержание n-алканов снижается на 17.9 %, возрастает содержание ароматических углеводородов до 46.0 % мас. и октановое число на 40 единиц.
7. Впервые предложен способ депарафинизации сырых высокопарафинистых нефтей сжиженным газом при минус 20 °С, при котором отделяется до 33.5 % твердого осадка с содержанием твёрдых парафинов до 46.8, смол и асфальтенов до 25.07 % мас., что приводит к улучшению физико-химических характеристик нефти, в частности, к понижению температуры застывания на 33 °С и вязкости на 9 сСт.
8. Установлено, что получаемые нефтепродукты – бензины, дизтоплива и остатки – из нефти, очищенной сжиженными углеводородными газами от твердых парафинов, смол и асфальтенов, имеют товарные свойства, соответствуют требованиям ГОСТ без проведения вторичных процессов их очистки и облагораживания.

*Автор глубоко признателен сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в проведении исследований и полезные консультации.*

## Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Туяа М. Монгольская нефть месторождения Тамсагбулаг //Химия и технология топлив и масел, -2007. -№2, -С.24-28.
2. Даваацэрэн Б., Головки А.К. Повышение качества прямогонных бензиновых фракций высокопарафинистой монгольских нефтей //Химия в интересах устойчивого развития, - 2007. -Т.15, -№ 4, -С.473-479.
3. Golovko A.K., Davaatseren B., Dneprovsky K.S., Surkov V.G., Lomovsky O.I. Mechanochemical treatment of petroleum residues and their mixtures with brown coal // Oil & gas science and technology- Rev. IFP, Lyon, France, -2007. -V.62, P.1-12.
4. Davaatseren B., Golovko A.K., Surkov V.G., Tuya M. Use of dewaxing to refine the properties of highly paraffinic crude oils//Annual scientific reports, ICCT, Ulan-Bator, -2006. -V.33, -№7, -P.37-43.
5. Davaatseren B., Golovko A.K., Tuya M. A study of the ozonolysis and mechanochemical treatment on the properties of the high paraffinic Tamsagbulag Oil (Mongolia) // Scientific reports of MAS, Ulan-bator, -2006. -V.182, -№ 4, -P.59-68.
6. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Туяа М., Величкина Л.М. Разработка нетрадиционных способов переработки высокопарафинистой нефти месторождения Зуунбаян // Сборник научн. трудов «Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии», Улан-Батор, -2007. -С.26-35.
7. Головки А.К., Даваацэрэн Б., Днепровский К.С., Ломовский О.И., Певнева Г.С. Механохимические изменения состава мазута парафинистых нефтей // Сборник научн. трудов «Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии», Улан-Батор, - 2007. -С.36-44.
8. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Туяа М. Изучение механохимических превращений высокопарафинистой нефти месторождения Тамсагбулаг (Монголия) //Материалы VI Международной конференции “Химия нефти и газа”, Томск, -2006. -С.413-415.
9. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Туяа М. Изучение влияния озонирования на свойства нефти месторождения Тамсагбулаг (Монголия) //Материалы VI Международной конференции “Химия нефти и газа”, Томск, -2006. -С.458-461.
10. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Туяа М., Восмериков А.В., Величкина Л.М., Ширчин Б., Олзий Б. Каталитическое облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти Тамсагбулаг // Abstracts of II International chemistry symposium “Key issues in chemistry and environmental problems-2006”, Ulan-Bator, Mongolia, -2006. -P.143-146.
11. Davaatseren B., Golovko A.K., Surkov V.G., Tuya M. A study of dewaxing as way to refine properties of the high-paraffinic oil (Mongolia) // Abstract of 233nd ACS National Meeting, Chicago, IL, USA, -2007. -V.52, -№1, -P.115-119.
12. Golovko A.K., Davaatseren B., Dneprovsky K.S., Surkov V.G., Lomovsky O.I. On capability of mechanochemical treatment of heavy oil stock and coal the oil mixtures // Abstract of International conference “Molecular Structure of Heavy Oil and Coal Liquefaction Products”, Lyon, France, -2007. -P.50-51.
13. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Сурков Б.Г., Туяа М. Повышения качества тяжелой высокопарафинистой нефти для получения товарных продуктов // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”, Томск, -2007. С.115-119.
14. Golovko A.K., Davaatseren B., Dneprovsky K.S., Lomovsky O.I. Mechanochemical transformation of group content in petroleum residue // Abstract of V International conference on mechanochemistry and mechanical alloying “INCOME-2006”, Novosibirsk, -2006. -P.89-91.
15. Даваацэрэн Б., Головки А.К., Сурков В.Г., Туяа М. Механохимическое превращение высокомолекулярных нефтяных компонентов в присутствии доноров водорода // Материалы IV Всероссийской конференции научной молодёжной “Под знаком Сигма”, Омск, -2007. -С.78-79.