

---

**СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО**

---

УДК 665.642, 66.092-977

DOI: 10.15372/KhUR2021351

## **Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона**

А. В. ГОНЧАРОВ, Е. Б. КРИВЦОВ

*Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: john@ipc.tsc.ru*

(Поступила 21.06.21)

### **Аннотация**

В последние годы вследствие снижения запасов легких нефтей большое внимание уделяется вопросам вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья с высоким содержанием серы. Переработка такого сырья позволит получать дополнительные количества дистиллятных фракций. Представлены результаты исследования крекинга высокосернистого гудрона при температуре 500 °С и различной продолжительности процесса. Показаны характерные особенности изменения вещественного и группового составов продуктов крекинга. Исследованы изменения группового состава серосодержащих соединений масел в зависимости от продолжительности термообработки, установлены кинетические закономерности образования и деструкции производных тиофена, бензо- и дибензотиофена. Рассчитаны изменения структурно-групповых параметров смол и асфальтенов гудрона в процессе крекинга. Показано, что крекинг смол и асфальтенов сопровождается образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, попадающих в состав масел. Полученные данные позволят улучшить понимание закономерностей термических превращений серосодержащих соединений вакуумных остатков в процессе крекинга.

**Ключевые слова:** вакуумный остаток, крекинг, смолы, асфальтены, сернистые соединения, константа скорости

### **ВВЕДЕНИЕ**

В связи с неуклонным истощением запасов легких нефтей и растущей потребностью в моторном топливе переработка тяжелых нефтяных остатков, таких как мазуты и гудроны, в легкие фракции (бензиновая, дизельная) привлекает все больший интерес [1–4]. В настоящее время на долю тяжелых нефтяных остатков приходится до 40–50 % от общего объема переработки сырой нефти, и этот показатель

постепенно растет. Квалифицированная переработка гудронов позволит увеличить показатель глубины переработки нефтяного сырья и получать дополнительные количества дистиллятных фракций [5]. Одной из основных проблем, связанных с переработкой гудронов, является значительное содержание высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в структуре которых присутствуют серосодержащие фрагменты [6, 7]. В процессе термообработки гудронов происходит разрушение крупных

молекул (асфальтенов, смол) с образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, попадающих в состав образующихся дистиллятных фракций. Решить данную проблему позволит развитие селективных методов термического воздействия [8–12] на молекулы смол и асфальтенов, сочетающих высокую степень конверсии сырья в дистиллятные фракции с одновременным глубоким обессериванием. Таким образом, для разработки эффективных способов переработки гудронов необходимы знания о влиянии температуры на серосодержащие структурные фрагменты молекул смол и асфальтенов, установление основных маршрутов их термических преобразований [13].

Цель данной работы – установление кинетических закономерностей образования и деструкции соединений тиофенового ряда в процессе крекинга высокосернистого гудрона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объект исследования

В качестве объекта исследования выбран гудрон, выделенный из тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (Россия). Гудрон характеризуется экстремально высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, мас. %: смолы 37,8, асфальтены 20,5. Важной особенностью гудрона является высокое исходное содержание серы –

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики объекта исследования

Показатель	Значение
Температура начала кипения (н. к.), °С	474,0
Коксуемость, мас. %	24,1
Отношение Н/С, отн. ед.	1,41
Элементный состав, мас. %:	
S	6,43
C	81,56
H	9,58
N	0,84
O	1,59
Вещественный состав (содержание серы), мас. %:	
Масла	41,7 (1,82)
Смолы	37,8 (3,40)
Асфальтены	20,5 (1,21)
Молекулярная масса, а.е.м.:	
Смолы	655
Асфальтены	1552

более 6 мас. %. Низкое атомное отношение Н/С гудрона свидетельствует о высоком содержании ароматических соединений в его составе. Основные физико-химические характеристики объектов исследования представлены в табл. 1.

### Термический крекинг гудрона

Эксперименты по термическому крекингу гудрона проводились в автоклавах вместимостью 12 см<sup>3</sup>. Масса навески образца составляла 7 г. На основании проведенных ранее исследований [14, 15] подобраны температура крекинга (500 °С) и продолжительность (0–60 мин). При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Полученная разность масс реактора до эксперимента и после составляла массу кокса.

### Определение содержания серы

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” (НПО “Спектрон”, Россия) согласно ГОСТ Р 51947–2002. Диапазон измерений массовой доли серы составлял от 0,0002 до 5 мас. %.

### Определение состава и количественного содержания сернистых соединений

Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга природных битумов проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе “Кристалл-2000М” (СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно-фотометрическим детектором, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 °С/мин. Использовалась капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм); неподвижная фаза CR-5 толщиной 2,5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи), а также с привлечением литературных данных [16–19].

**Определение плотности жидких продуктов крекинга**

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР (ТЕРМЭКС, Россия) согласно ГОСТ Р 50.2.075–2010.

**Определение вещественного состава**

Вещественный состав объекта исследования и продуктов крекинга определяли по стандартной методике. Сначала асфальтены из образца осаждались “холодным” методом Гольде. Затем концентрацию смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензолной смесью 1 : 1 (СТО 1246–2011).

**Определение фракционного состава**

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом ГЖХ с помощью хроматографа “Кристалл-2000М”. Прибор оснащен пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Линейное повышение температуры составляло от 80 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 °С/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200–360 °С) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

**Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов**

Смолы и асфальтены, выделенные из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, исследовали с помощью структурно-группового

анализа (СГА) по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН, Томск) и основанной на совместном использовании результатов определения средней молекулярной массы, элементного состава и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса [20, 21]. Содержание С, Н, N, S и О устанавливали с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar, Германия). Молекулярную массу смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН. Спектры <sup>1</sup>Н ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE III HD (Bruker, Германия, 400 МГц, растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ – 1 %).

**Хроматографический анализ газов**

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге гудрона, анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) с использованием хроматографа “Кристалл-5000” (СКБ “Хроматэк”, Россия) согласно ГОСТ 31371.3–2008. Водород, кислород, азот определяли на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 см<sup>3</sup>/мин. Углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub> разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом HayeSep K (фракция 80–100 меш, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) – 30 см<sup>3</sup>/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170 °С, скорость нагрева 5 °С/мин.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты определения термической стабильности компонентов высокосернистого гудрона представлены в табл. 2. Установлено, что

ТАБЛИЦА 2  
Материальный баланс продуктов крекинга гудрона

Продолжительность крекинга, мин	Состав продуктов, мас. %					Фракционный состав при T (°С), мас. %	
	Газ	Масла (S <sub>общ</sub> )	Смолы	Асфальтены	Кокс	н. к.–200	200–360
Исходный гудрон	0.0	41.7 (1.82)	37.8	20.5	0.0	0.0	0.0
15	10.4	53.5 (1.80)	9.9	8.7	17.5	18.8	26.3
30	13.7	52.0 (2.24)	8.3	1.5	24.5	19.2	24.7
45	14.7	50.2 (2.17)	9.1	0.7	25.3	20.1	22.9
60	20.7	34.0 (1.54)	6.8	0.6	37.9	16.0	15.0

Примечание. S<sub>общ</sub> – общая сера; н. к. – температура начала кипения.

ТАБЛИЦА 3

Состав газообразных продуктов крекинга гудрона

Продолжительность крекинга, мин	Состав продуктов, мас. %				
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	ΣC <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	ΣC <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	Сумма
15	0.50	0.29	8.44	1.17	10.40
60	0.45	0.46	18.07	1.81	20.69

высокое исходное содержание смолисто-асфальтеновых веществ существенно упрощает протекание реакций их уплотнения с образованием твердого продукта. На начальном этапе крекинга (15 мин) содержание масел в жидких продуктах увеличивается за счет деструкции смол с образованием низкомолекулярных продуктов (компонентов новообразованных дистиллятных фракций) и газообразных продуктов. Образование кокса объясняется процессами конденсации исходных асфальтенов. Увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению выхода жидких продуктов вследствие развития процессов крекинга компонентов масел и смол, конденсации асфальтенов в коксоподобные продукты. При продолжительности крекинга 60 мин суммарный выход газа и кокса превышает 58 мас. %, что связано с деструкцией смол (содержание снизилось на 82 отн. % по сравнению с исходным гудроном) и уплотнением асфальтенов (содержание снизилось на 98 отн. % в сравнении с исходным количеством) с образованием твердых продуктов крекинга. Количество серы в жидких

продуктах снизилось на 72 % относительно исходного содержания.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона показал, что при продолжительности крекинга 15 мин образуется наибольшее количество дистиллятных фракций (суммарно 44 мас. %). Вероятно, это обусловлено крекингом смол с образованием низкомолекулярных продуктов, которые, в свою очередь, попадают в состав масел. При увеличении продолжительности крекинга уменьшается как суммарное содержание дистиллятных фракций, так и доля фракций 200–360 °С. Это объясняется крекингом компонентов масел, приводящим к образованию газообразных продуктов и фракций н.к.–200 °С.

Анализ газообразных продуктов показал, что крекинг гудрона приводит к образованию преимущественно метана и этана (табл. 3), присутствуют углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, следы изомеров пентана (обычный набор газообразных алканов – продуктов крекинга компонентов тяжелого углеводородного сырья). Во всех экспериментах на долю метана и этана приходится более 80 % от суммы газов, в том числе метана – более 70 отн. %.

На основании хроматографических данных по содержанию гомологов тиофена (Т), бензотиофена (БТ) и дибензотиофена (ДБТ) в маслах продуктов крекинга гудрона был произведен расчет группового состава сернистых соедине-

ТАБЛИЦА 4

Содержание различных типов сернистых соединений (СС) в жидких продуктах крекинга гудрона

Соединение	Содержание СС при продолжительности крекинга, мас. %			
	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ΣC <sub>2</sub> -тиофен	0.132	0.173	0.096	0.011
ΣC <sub>3</sub> -тиофен	0.859	0.981	0.810	0.185
ΣC <sub>4-5</sub> -тиофен	0.788	0.756	0.725	0.188
Σ гомологов тиофена	1.779	1.910	1.631	0.384
Бензотиофен	0.052	0.076	0.081	0.004
ΣC <sub>1</sub> -бензотиофен	0.479	1.007	1.217	1.170
ΣC <sub>2</sub> -бензотиофен	1.692	2.861	3.074	2.822
ΣC <sub>3</sub> -бензотиофен	2.057	2.704	2.511	1.904
ΣC <sub>4</sub> -бензотиофен	0.895	1.085	0.876	0.634
ΣC <sub>5-6</sub> -бензотиофен	0.745	0.848	0.573	0.362
Σ гомологов бензотиофена	5.920	8.581	8.332	6.896
Дибензотиофен	0.059	0.058	0.039	0.014
ΣC <sub>1</sub> -дибензотиофен	0.210	0.249	0.147	0.125
ΣC <sub>2</sub> -дибензотиофен	0.138	0.164	0.078	0.059
ΣC <sub>3</sub> -дибензотиофен	0.044	0.066	0.032	0.019
Σ гомологов дибензотиофена	0.451	0.537	0.296	0.217

ний (СС, табл. 4). В составе исходного гудрона эти соединения отсутствуют. Согласно полученным данным, после термообработки гудрона образуется широкий набор производных Т, БТ и ДБТ, состав которых не зависит от продолжительности термообработки. Установлено, что среди идентифицированных групп СС в маслах жидких продуктов крекинга преобладают гомологи БТ. Однако на изменение содержания различных групп СС в зависимости от продолжительности крекинга влияет термическая стабильность смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Увеличение продолжительности крекинга гудрона до 30 мин приводит к росту как абсолютного содержания соединений ряда тиофена в составе масел, так и доли гомологов БТ от общей суммы идентифицированных соединений, вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов молекул смол в состав масел. Дальнейшая термическая обработка (30–60 мин) приводит к снижению содержания гомологов Т (в пять раз) и новообразованных гомологов ДБТ (содержание снижается в 2.5 раза относительно состава масел продуктов крекинга в течение 30 мин), вероятно, вследствие крекинга гомологов ДБТ с образованием производных БТ, а также их участия в реакциях конденсации с образованием твердых продуктов.

Для расчета эффективных констант ( $k_{эф}$ ) скоростей реакций образования и деструкции СС в процессе крекинга высокосернистого гудрона было сделано несколько допущений: реакции образования СС протекают параллельно и не являются автокаталитическими; все реакции крекинга имеют первый порядок и являются мономолекулярными. Расчет констант проводили по формуле для расчета константы скорости реакции первого порядка:  $k_{эф} = (1/t) \ln(C_0/C_t)$ , где  $C_0$  – начальная концентрация определенного типа сернистых соединений;  $C_t$  – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени  $t$ . Проверка порядка реакции графическим методом – построение зависимости  $\ln C_t$  от продолжительности крекинга – показала, что она имеет линейный вид, а это свидетельствует о возможности использования для дальнейших расчетов кинетического уравнения первого порядка.

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 5. Значения эффективных констант скоростей образования и деструкции СС зависят от термической стабильности компонентов гудрона: интенсивное протекание реакций крекинга и конденсации (суммарный выход газа

и кокса более 58 мас. %) приводит к более полному вовлечению вновь образованных соединений тиофенового ряда в протекающие процессы. Установлено, что наименьшими значениями констант скоростей деструкции характеризуются гомологи БТ –  $(C_1-C_3)$ БТ. Скорости деструкции производных Т, а также голаядерных БТ и ДБТ намного превышают скорость их накопления в жидких продуктах крекинга. Стоит отметить, что с увеличением степени замещенности вновь образованных производных ДБТ растет скорость их деструкции.

Исходный гудрон более чем наполовину состоит из смолисто-асфальтеновых компонентов, в составе которых содержится 72 отн. % от общего количества серы (см. табл. 1 и 2). Установление основных направлений термической трансформации молекул смол и асфальтенов гудрона позволит получить ценные сведения об источниках соединений тиофенового ряда в процессе крекинга.

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 6), усредненная молекула смол исходного гудрона имеет молекулярную массу 655 а.е.м., состоит из 1–2 блоков ( $m_a$ ), содержит 3 ароматических и 4 нафтеновых кольца. Доля атомов углерода в ароматических фрагментах ( $f_a$ ) составляет всего 31 отн. %. Степень замещенности ароматических колец молекул высокая (0.63, т. е. 63 % атомов углерода в ароматических фрагментах имеют различные заместители или связаны с другими фрагментами молекулы). Усредненное содержание атомов серы составляет

ТАБЛИЦА 5

Константы скоростей реакций образования и деструкции сернистых соединений в процессе крекинга гудрона

Соединение	Константа, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	
	образования	деструкции
$\Sigma C_2$ -тиофен	0.3	1.1
$\Sigma C_3$ -тиофен	0.1	0.6
$\Sigma C_{4-5}$ -тиофен	–	0.2
Бензотиофен	0.2	3.3
$\Sigma C_1$ -бензотиофен	0.4	0.04
$\Sigma C_2$ -бензотиофен	0.2	0.1
$\Sigma C_3$ -бензотиофен	0.3	0.2
$\Sigma C_4$ -бензотиофен	0.2	0.3
$\Sigma C_{5-6}$ -бензотиофен	0.1	0.5
Дибензотиофен	–	0.8
$\Sigma C_1$ -дибензотиофен	0.2	0.5
$\Sigma C_2$ -дибензотиофен	0.2	0.7
$\Sigma C_3$ -дибензотиофен	0.5	0.8

ТАБЛИЦА 6

Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов исходного гудрона и продуктов его крекинга при различной продолжительности процесса

Показатель	Смолы			Асфальтены		
	Исходные	15 мин	60 мин	Исходные	15 мин	60 мин
Молекулярная масса, а.е.м.	655	329	444	1552	686	613
Число атомов в средней молекуле:						
N	0.46	0.47	0.58	2.07	0.92	0.62
S	1.84	0.56	0.78	2.86	1.00	1.11
O	0.89	1.48	1.56	4.56	2.74	2.54
Число блоков в молекуле, $m_a$	1.59	1.75	1.62	3.38	2.17	2.11
Кольцевой состав:						
$K_o$	7.81	3.28	6.76	23.90	13.75	11.33
$K_a$	3.38	3.03	3.60	11.87	6.75	7.11
$K_{нас}$	4.43	0.25	3.17	12.02	7.00	4.22
Фактор ароматичности, $f_a$	31.64	63.66	51.36	44.11	59.33	71.20
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:						
$C_a$	13.62	13.62	15.15	45.72	27.60	29.47
$C_n$	17.76	1.06	12.81	49.37	17.97	11.41
$C_p$	11.67	6.72	1.55	8.56	0.96	0.51
$C_\alpha$	6.41	4.41	6.01	16.62	7.87	6.99
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_a$	0.63	0.39	0.52	0.56	0.42	0.35
H/C	1.36	1.12	1.08	1.11	0.84	0.76

*Примечание.*  $C_a$  – углерод в ароматических циклах;  $C_n$  – углерод в нафтеновых кольцах;  $C_p$  – углерод в алифатических фрагментах;  $C_\alpha$  – число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу; количество колец:  $K_o$  – общее,  $K_a$  – ароматических,  $K_{нас}$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

1.84 на молекулу. При крекинге гудрона в течение 15 мин снижается молекулярная масса усредненной молекулы смол, доля атомов углерода в ароматических фрагментах увеличивается. Общее количество колец снижается на 4 вследствие деструкции нафтеновых циклов. Содержание серы уменьшается – только в каждой второй молекуле присутствует один атом серы. Увеличение продолжительности термической обработки (60 мин) приводит к повышению молекулярной массы средней молекулы смол до 444 а.е.м. Доля атомов углерода в ароматических циклах ( $f_a$ ) снижается до 51 %. Уменьшается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 7 до 2, в результате чего уменьшается атомное отношение H/C. Количество атомов азота, серы и кислорода в усредненной молекуле смол незначительно увеличилось.

Усредненная молекула асфальтенов гудрона имеет молекулярную массу, равную 1552 а.е.м., состоит из 3 структурных блоков, содержит 3 (реже 2) атома серы. Низкое отношение H/C (1.11) обусловлено равным количеством ароматических и нафтеновых циклов, а также низким количеством атомов углерода в алифатических фрагментах усредненной молекулы. При термической обработке гудрона (15 мин) молекулярная масса

уменьшается практически в 2.5 раза. Число структурных блоков в молекуле снижается на один, уменьшается общее количество ароматических и нафтеновых циклов в них, вероятно, вследствие как деструкции насыщенных фрагментов молекул, так и конденсации наиболее крупных трех- и четырехблочных молекул в коксоподобные структуры. Количество атомов серы в усредненной молекуле уменьшается до одного, т. е. происходит разрушение серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах ( $C_p$ ) снижается с 8.56 до 0.96 (т. е. в среднем одна молекула содержит один метильный заместитель), за счет чего отношение H/C также уменьшается до 0.84. Увеличение продолжительности крекинга приводит к дальнейшей глубокой деструкции алифатических фрагментов (количество снижается с 8.56 до 0.51) и нафтеновых циклов (с 12 до 4). Как следствие, уменьшается атомное отношение H/C до 0.76.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена зависимость глубины превращения компонентов высокосернистого гудрона от

продолжительности крекинга. Показано, что при небольшой продолжительности процесса легко протекают реакции конденсации смол в асфальтены и кокс. При увеличении продолжительности крекинга ускоряются реакции деструкции масел и смол с образованием дистиллятных фракций, а также растет газо- и коксообразование. Установлено, что крекинг гудрона приводит к образованию и накоплению производных тиофена в жидких продуктах. Набор гомологов не зависит от продолжительности процесса. Более половины от общего количества образовавшихся сернистых соединений приходится на долю производных бензотиофена. Рассчитаны константы скоростей образования и деструкции производных тиофена, бензо- и дибензотиофена. Исходя из данных структурно-группового анализа показано, что при крекинге гудрона снижается молекулярная масса средней молекулы смол и асфальтенов. Число структурных блоков в молекуле асфальтенов уменьшается, при этом молекулы становятся более сконденсированными, увеличивается доля ароматических структур, снижается содержание атомов серы. Структурные фрагменты смол и асфальтенов, содержащие атомы серы, практически не претерпевают изменений, обогащая продукты крекинга производными тиофена.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Туманян Б. П., Петрухина Н. Н., Каюкова Г. П., Нургалеев Д. К., Фосс Л. Е., Романов Г. В. Акватермоллиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 11. С. 1145–1175.
- 2 Висалиев М. Я., Шпирт М. Я., Кадиев Х. М., Дворкин В. И., Магомадов Э. Э., Хаджиев С. Н. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена // *Химия твердого топлива*. 2012. № 2. С. 32–39.
- 3 Sawarkar A. N. Upgrading of Mumbai High vacuum residue // *Petrol. Sci. Tech.* 2019. Vol. 37, No. 9. P. 1090–1098.
- 4 Соснин Г. А., Заикина О. О., Елецкий П. М., Яковлев В. А. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329, № 12. С. 145–154.
- 5 Kayukova G. P., Gubaidullin A. T., Petrov S. M., Romanov G. V., Petrukhina N. N., Vakhin A. V. Changes of asphaltene's structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // *Energy Fuels*. 2016. Vol. 30. P. 773–783.
- 6 Al-Attas T., Ali S., Zahir M. H., Xiong Q., Al-Bogami S. A., Malaibari Z. O., Razzak Sh. A. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 9. P. 7917–7949.
- 7 Мироненко О. О., Соснин Г. А., Елецкий П. М., Гуляева Ю. К., Булавченко О. А., Стоккус О. А., Родина В. О., Яковлев В. А. Каталитический паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии молибден- и никельсодержащих нанодисперсных катализаторов // *Катализ в пром-сти*. 2017. Т. 17, № 2. С. 127–136.
- 8 Leon A. Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R. V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J. J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking vacuum residue and its maltenes and asphaltene fractions in toluene // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3868–3877.
- 9 Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 3. С. 337–383.
- 10 Kazakov A. A., Tarakanov G. V., Ionov N. G. Mechanisms of oxidative desulfurization of straight-run residual fuel oil using ozonized air // *Chem. Tech. Fuels Oil*. 2016. Vol. 52, No. 1. P. 33–37.
- 11 Акоюн А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Окислительное обесеривание углеводородного сырья (обзор) // *Журн. приклад. химии*. 2018. Т. 91, № 4. С. 457–471.
- 12 Zhang D., Ren Z., Wang D., Lu K. Upgrading of crude oil in supercritical water: A five-lumped kinetic model // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. Vol. 123. P. 56–64.
- 13 Menoufy M. F., Ahmed H. S., Betiha M. A., Sayed M. A. A comparative study on hydrocracking and hydrovisbreaking combination for heavy vacuum residue conversion // *Fuel*. 2014. Vol. 119. P. 106–110.
- 14 Кривцов Е. Б., Гончаров А. В. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 3. С. 394–400.
- 15 Кривцов Е. Б., Свириденко Н. Н., Голово А. К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // *Изв. ТПУ*. 2013. Т. 323, № 3. С. 37–41.
- 16 Chen X., Li H., Zhang L., Shi Q., Zhao S., Xu C. Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF<sub>4</sub> as ionization promoter // *Fuel*. 2020. Vol. 278. Art. 118334.
- 17 Safa M. A., Al-Shamary T., Al-Majren R., Bouresli R., Ma X. Reactivities of various alkyl dibenzothiophenes in oxidative desulfurization of middle distillate with cumene hydroperoxide // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31. P. 7464–7470.
- 18 Kohli K., Prajapati R., Maity S. K., Sau M., Garg M. O. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues // *Fuel*. 2016. Vol. 175. P. 264–273.
- 19 Lorentza C., Laurentia D., Zotinb J. L., Geanteta C. Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review // *Catal. Today*. 2017. Vol. 292. P. 26–37.
- 20 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24, № 4. С. 450–459.
- 21 Patrakov Yu. F., Kamyaynov V. F., Fedyaeva O. N. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // *Fuel*. 2005. Vol. 84. P. 189–199.