

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.Б. Кривцов, А.В. Гончаров, Ю.А. Свириденко, М.И. Мержигот

Евгений Борисович Кривцов (ORCID 0000-0001-5994-0388)\*

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск,  
Российская Федерация, 634050  
E-mail: john@ipc.tsc.ru\*

Алексей Викторович Гончаров (ORCID 0000-0003-1993-1828), Юлия Александровна Свириденко  
(ORCID 0000-0002-0666-8437)

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055  
E-mail: mad111-2011@mail.ru, jiosephe@gmail.com

Мария Игоревна Мержигот (ORCID 0009-0003-0199-8503)

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск,  
Российская Федерация, 634050  
E-mail: merzhigot@mail.ru

*Представлены результаты исследования состава продуктов крекинга высокосернистого вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ в различных условиях. Установлено количественное содержание серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля, а также в жидких продуктах крекинга окисленного газойля, его не полярной и полярной части после разделения методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Показано, что в процессе термического крекинга высокосернистого вакуумного газойля сера практически не удаляется из состава жидких продуктов. Интенсивно образуются и накапливаются производные тиофена, бензо- и дибензотиофена, что ухудшает качество получаемых дистиллятных фракций. Предварительное окисление позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов, устойчивых при обычной термообработке. Предварительное окисление значительно замедляет накопление низкомолекулярных сероароматических соединений в составе жидких продуктов крекинга. В результате серосодержащие компоненты претерпевают как реакции конденсации в кокс, так и крекируются с образованием газообразных сернистых соединений (сероводород и низшие меркаптаны), что способствует увеличению степени удаления серы. Хроматографический анализ жидких продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля показал, что в таких условиях не наблюдается процессов деструкции новообразованных производных тиофена. Раздельная термообработка неполярных и полярных продуктов окисления вакуумного газойля позволяет минимизировать протекание реакций газообразования за счет исключения побочных взаимодействий между компонентами. Показано, что при крекинге неполярных продуктов происходит образование и накопление ароматических сернистых соединений (производных тиофена) в полученных дистиллятах, при этом содержание серы в составе жидких продуктов практически не снижается. Крекинг полярных продуктов приводит к интенсивному газо- и коксообразованию, содержание серы в составе жидких продуктов снижается в 3 раза, в продуктах преобладают гомологи тиофена и бензотиофена.*

**Ключевые слова:** вакуумный газойль, тиофен, бензотиофен, дибензотиофен, термическая стабильность, крекинг, окислительное обессеривание

## KINETIC REGULARITIES OF FORMATION AND DESTRUCTION OF THIOPHENE DERIVATIVES DURING HEAT TREATMENT OF HIGH-SULFUR VACUUM GAS OIL OXIDATION PRODUCTS

E.B. Krivtsov, A.V. Goncharov, Yu.A. Sviridenko, M.I. Merzhigot

Evgenii B. Krivtsov (ORCID 0000-0001-5994-0388)\*

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia  
National Research Tomsk State University, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: john@ipc.tsc.ru\*

Aleksei V. Goncharov (ORCID 0000-0003-1993-1828), Yulia A. Sviridenko (ORCID 0000-0002-0666-8437)

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: mad111-2011@mail.ru, jiosephe@gmail.com

Maria I. Merzhigot (ORCID 0009-0003-0199-8503)

National Research Tomsk State University, Lenin ave., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: merzhigot@mail.ru

*The results of a study of the composition of cracking products of high-sulfur vacuum gas oil from the Novokuibyshevsk Refinery under various conditions are presented. The quantitative content of sulfur in liquid cracking products of vacuum gas oil, as well as in liquid cracking products of oxidized gas oil, its non-polar and polar parts after separation by liquid-adsorption chromatography has been established. It is shown that in the process of thermal cracking of high-sulfur vacuum gas oil, sulfur is practically not removed from the composition of liquid products. Derivatives of thiophene, benzo- and dibenzothiophene are intensively formed and accumulated, which worsens the quality of the obtained distillate fractions. Pre-oxidation reduces the thermal stability of high molecular weight sulfur-containing components that are stable during conventional heat treatment. Pre-oxidation significantly slows down the accumulation of low molecular weight aromatic sulfur compounds in liquid cracking products. As a result, sulfur-containing components undergo both condensation reactions into coke and crack with the formation of gaseous sulfur compounds (hydrogen sulfide and lower mercaptans), which contributes to an increase in the degree of sulfur removal. Chromatographic analysis of liquid cracking products of oxidized vacuum gas oil showed that under such conditions, no degradation processes of newly formed thiophene derivatives are observed. Separate heat treatment of non-polar and polar products of vacuum gas oil oxidation allows minimizing the occurrence of gas formation reactions by eliminating side interactions between the components. It has been shown that the formation and accumulation of aromatic sulfur compounds (thiophene derivatives) in the obtained distillates occurs during the cracking of non-polar products, while the sulfur content in the composition of liquid products practically does not decrease. Cracking of polar products leads to intense gas and coke formation, the sulfur content in the composition of liquid products decreases by 3 times, thiophene and benzothiophene homologues predominate in the products.*

**Key words:** vacuum gasoil, thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, thermal stability, cracking, oxidative desulfurization

**Для цитирования:**

Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мержигот М.И. Кинетические закономерности образования и де-струкции производных тиофена при термообработке продуктов окисления высокосернистого вакуумного газойля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 32–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.

**For citation:**

Krivtsov E.B., Goncharov A.V., Sviridenko Yu.A., Merzhigot M.I. Kinetic regularities of formation and destruction of thiophene derivatives during heat treatment of high-sulfur vacuum gas oil oxidation products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 32–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время качество российских нефтяных запасов стремительно ухудшается: по причине отбора нефтедобывающими предприятиями легко извлекаемой нефти в общем балансе запасов высокими темпами растет доля тяжелых высокосернистых нефтей, добыча и переработка которых является весьма затруднительной, энергоемкой и низкорентабельной [1, 2]. Вовлечение в нефтепереработку тяжелых нефтей с высоким исходным содержанием серы, а также продуктов их вакуумной перегонки требует модернизации уже используемых технологий и разработки новых, более эффективных, технологий переработки углеводородного сырья [3-6]. Вакуумные дистилляты характеризуются повышенными вязкостью и плотностью, температуры разложения соединений, входящих в их состав, ниже, чем температуры их кипения. Кроме того, в данных фракциях концентрируются металл- и гетероорганические соединения (ГОС), отравляющие катализаторы, что усложняет процесс их переработки [7, 8]. Однако только глубокая вторичная переработка вакуумных дистиллятов позволит получать в будущем необходимые количества товарных нефтепродуктов.

Таким образом, необходимость углубления переработки нефти в совокупности с ужесточением экологических требований к качеству топлива обуславливает возрастающее внимание исследователей к разработке альтернативных методов очистки углеводородного сырья от гетероатомов, в первую очередь от серы [9-11]. Одним из перспективных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является метод окислительного обессеривания [12-16]. Преимуществом данного варианта обессеривания является возможность проводить процесс при мягких условиях – комнатной температуре и атмосферном давлении, что значительно упрощает аппаратное оформление, следовательно, и стоимость процесса в целом. Метод окислительного обессеривания позволяет решить проблему удаления сераорганических соединений, связанную с близкой полярностью их и углеводородов, в смеси с которыми они находятся: образующиеся после окисления сульфоксиды и сульфоны легко извлекаются экстракцией, адсорбцией и другими методами [17-21]. Одним из перспективных направлений является комбинирование предварительной окислительной обработки сырья с последующим термическим воздействием, что, предположительно, позволит эффективно разрушать полиароматические сернистые соединения

тяжелого углеводородного сырья с получением дополнительных количеств дистиллятных фракций. Продукты окисления сернистых соединений менее термически стабильны, чем исходные соединения – при изменении степени окисления атома серы связь C–S становится менее прочной и легче разрушается [22, 23]. Целью работы является установление основных маршрутов и кинетических параметров накопления и деструкции производных тиофена в составе жидких продуктов крекинга высокосернистого вакуумного газойля.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования выбран вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ. Данный газойль характеризуется крайне низким содержанием асфальтенов (0,08% мас.), высоким содержанием масел (91,34% мас.) и смол – 8,55% мас. В составе исследуемого ВГ содержатся значительные количества гетероэлементов – серы 2,04%, кислорода 2,62% и азота 0,94% мас. Согласно результатам определения фракционного состава, исследуемый газойль имеет температуру начала кипения 201 °С. Бензиновая фракция, выкипающая до 200 °С, отсутствует, содержание дизельной фракции (200-360 °С) составляет 49,60% мас., вакуумного газойля (фракция, выкипающая при температуре свыше 360 °С) – 50,40% мас. Таким образом, объект исследования представляет собой смесь атмосферного и вакуумного газойля в соотношении 1:1 [24]. Основная доля серосодержащих соединений концентрируется в маслах (1,68% мас. или 82,35% отн. от общего содержания серы). Однако результаты газожидкостной хроматографии с применением серуселективного детектора показали полное отсутствие в составе исходного газойля гомологов тиофена и бензотиофена, а также незначительные количества производных дибензотиофена.

Определение содержания серы в продуктах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,0002% до 5%.

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Качественный состав сернистых соединений опре-

деляли путем сравнения времен удерживания индивидуальных соединений (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные [25, 26].

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге ВГ и продуктов его окисления, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе "Кристалл-5000" согласно ГОСТ 31371.3-2008.

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010.

Окисление вакуумного газойля производили смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты, при перемешивании со скоростью 2500 об/мин, продолжительность процесса составляла 90 мин, оптимальные условия окисления и адсорбции были установлены в работе [24]. Остатки окислителя удаляли промыванием дистиллированной водой до получения нейтрального значения pH. Затем окисленный вакуумный газойль (ОВГ) подвергался адсорбционному разделению. Адсорбция проводилась в стеклянных колонках, адсорбент – силикагель. Массовое соотношение образца к силикагелю составляло 1:1. Неполарные продукты (НП, не окисленные углеводороды и гетероатомные соединения, содержание серы 0,29% мас.) смывались гексаном, полярные продукты окисления (ПП, концентрат продуктов окисления СС и ароматических углеводородов, содержание серы 5,86% мас.) высокосернистого вакуумного газойля смывались с сорбента смесью бензола и этанола, в объемном соотношении 1:1.

Крекинг образцов (ВГ, ОВГ, НП и ПП) проводили при температуре в 475 °С. Продолжительность эксперимента в зависимости от образца составляла от 10 до 90 мин с интервалами в 10-15 мин. Крекинг образцов проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса навески образца составляла 7 г (измерение массы проводилось с использованием аналитических весов AND HR-200 (Япония) I-го класса точности с дискретностью 0,1 мг). Материальный баланс рассчитывался следующим образом: фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленным к крекингу. Выход газообразных продуктов соответствует потере массы реактора с образцом после дегазирования. После удаления жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как масса кокса [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено (табл. 1), что с увеличением продолжительности крекинга ВГ увеличивается выход твердых и газообразных продуктов. Количество жидких продуктов крекинга уменьшается за счет образования кокса и газа. Содержание серы общей в жидких продуктах незначительно снижается, вероятно вследствие образования газообразных сернистых соединений, а также конденсации наименее устойчивых к термическим воздействиям молекул смол и асфальтенов в твердые продукты. Снижение плотности жидких продуктов можно объяснить как образованием низкомолекулярных компонентов дистиллятных фракций в процессе крекинга газойля (имеющих значительно меньшую плотность, чем компоненты исходного ВГ), так и конденсацией смолисто-асфальтеновых компонентов (веществ, имеющих наибольшую плотность) в кокс.

Крекинг ОВГ приводит к образованию больших количеств газообразных продуктов и кокса, чем при крекинге ИВГ с той же продолжительностью. Это объясняется снижением термической стабильности продуктов окисления сернистых соединений и ароматических углеводородов. В результате остаточное содержание серы в жидких продуктах снизилось в 2-3 раза по сравнению с составом продуктов крекинга ИВГ и на 67% относительно исходного ее содержания. Снижение плотности жидких продуктов (до 60 мин крекинга) обусловлено схожими с крекингом ИВГ процессами. Увеличение плотности при большей продолжительности (60-75 мин) свидетельствует о протекании вторичных процессов циклизации, дегидрирования и ароматизации новообразованных низкомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов.

В результате крекинга НП наблюдается увеличение выхода газообразных и твердых продуктов в зависимости от продолжительности эксперимента. Количество твердых продуктов значительно меньше, чем при крекинге ОВГ. Содержание серы общей изменяется незначительно. Так как в неполярных продуктах сера представлена в основном в виде насыщенных сульфидов алифатического и циклического строения, можно предполагать протекание реакций циклизации и ароматизации сульфидов с образованием производных тиофена. Полярные продукты окисления ВГ, являющиеся концентратом окисленных смол, полициклических ароматических (в том числе и содержащих атом серы) соединений, обладают наибольшей склонностью к протеканию реакций конденсации при термической обработке, что является прямым

следствием высокого содержания ароматических структур в их составе. Снижение содержания серы при крекинге ПП более чем в два раза объясняется снижением термической стабильности окисленных форм СС в результате чего они подвергаются деструкции с образованием гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена, а также газообразных продуктов.

Таблица 1

Материальный баланс продуктов крекинга  
Table 1. Material balance of cracking products

| Продолжительность крекинга, мин | Состав продуктов, мас. % |       |       | Содержание серы общей, % мас. | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|---------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------------------|------------------------------|
|                                 | Газ                      | ЖП    | Кокс  |                               |                              |
| ИВГ                             |                          |       |       |                               |                              |
| 15                              | 0,05                     | 99,95 | 0,00  | 1,952                         | 0,919                        |
| 30                              | 0,68                     | 99,31 | 0,00  | 1,929                         | 0,915                        |
| 45                              | 3,87                     | 95,96 | 0,17  | 1,800                         | 0,913                        |
| 60                              | 4,28                     | 95,21 | 0,52  | 1,753                         | 0,899                        |
| 75                              | 5,38                     | 94,06 | 0,56  | 1,812                         | 0,898                        |
| ОВГ                             |                          |       |       |                               |                              |
| 30                              | 4,13                     | 95,67 | 0,20  | 1,191                         | 0,914                        |
| 45                              | 8,52                     | 91,00 | 0,49  | 0,844                         | 0,900                        |
| 60                              | 17,93                    | 80,41 | 1,66  | 0,672                         | 0,899                        |
| 75                              | 26,34                    | 71,52 | 2,14  | 0,666                         | 0,921                        |
| НП                              |                          |       |       |                               |                              |
| 30                              | 0,69                     | 99,31 | 0     | 0,213                         | 0,892                        |
| 45                              | 0,89                     | 99,11 | 0     | 0,212                         | 0,880                        |
| 60                              | 1,59                     | 98,40 | 0,01  | 0,199                         | 0,874                        |
| 75                              | 4,40                     | 95,44 | 0,16  | 0,197                         | 0,864                        |
| 90                              | 13,64                    | 85,72 | 0,64  | 0,204                         | 0,881                        |
| ПП                              |                          |       |       |                               |                              |
| 10                              | 0,90                     | 98,86 | 0,24  | 6,519                         | н.о.                         |
| 20                              | 2,40                     | 97,11 | 0,49  | 4,569                         | 1,123                        |
| 30                              | 15,11                    | 80,30 | 4,58  | 3,013                         | 1,121                        |
| 40                              | 16,77                    | 71,13 | 12,10 | 2,740                         | 0,984                        |

Хроматографический анализ газообразных продуктов крекинга показал (табл. 2), что с увеличением продолжительности крекинга абсолютное количество водорода в составе газообразных продуктов растет, однако относительно общего выхода газообразных продуктов его содержание снижается. Количество кислородсодержащих газов проходит через максимум и далее снижается, что, вероятно, свидетельствует о возможном протекании вторичных реакций взаимодействия СО и СО<sub>2</sub> с продуктами крекинга газойля. Выход газов С<sub>3+</sub> линейно увеличивается с ростом продолжительности процесса, доля углеводородов С<sub>1</sub>–С<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов после 60 мин крекинга значительно увеличивается вследствие частичной

деструкции жидких продуктов, что также является косвенным доказательством увеличения вклада вторичных реакций в общий баланс продуктов крекинга.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов крекинга  
Table 2. Composition of gaseous products of cracking

| Продолжительность крекинга, мин | Содержание в газе с учетом выхода, % мас. |                    |                                 |                                 | Выход газа, % мас. |
|---------------------------------|---|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
|                                 | H <sub>2</sub>                            | СО+СО <sub>2</sub> | ∑С <sub>1</sub> –С <sub>2</sub> | ∑С <sub>3</sub> –С <sub>5</sub> |                    |
| ИВГ                             |   |                    |                                 |                                 |                    |
| 15                              | 0,0000                                    | 0,05               | 4×10 <sup>-5</sup>              | 0,003                           | 0,05               |
| 75                              | 0,0200                                    | 0,71               | 3,51                            | 1,13                            | 5,38               |
| ОВГ                             |   |                    |                                 |                                 |                    |
| 30                              | 0,0400                                    | 3,54               | 1,28                            | 0,16                            | 4,13               |
| 75                              | 0,0000                                    | 5,92               | 16,80                           | 3,61                            | 26,34              |
| НП                              |   |                    |                                 |                                 |                    |
| 30                              | 0,0002                                    | 0,64               | 0,03                            | 0,01                            | 0,69               |
| 90                              | 0,0021                                    | 0,36               | 8,16                            | 5,10                            | 13,64              |
| ПП                              |   |                    |                                 |                                 |                    |
| 10                              | 0,0004                                    | 0,77               | 0,08                            | 0,05                            | 0,90               |
| 40                              | 0,0266                                    | 5,06               | 8,49                            | 3,16                            | 16,77              |

Для установления термической стабильности серосодержащих компонентов вакуумного газойля был проведен расчет содержания производных тиофена (табл. 3) в составе жидких продуктов крекинга. Методом газо-жидкостной хроматографии с применением серуселективного детектора (ПФД) установлено, что в ИВГ гомологи тиофена (Т), бензотиофена (БТ) отсутствуют, дибензотиофены (ДБТ) присутствуют в незначительных количествах. На рис. а представлена хроматограмма исходного газойля, а также типичный состав производных тиофена, содержащийся в жидких продуктах крекинга (рис. б, в, г).

Термообработка ИВГ с продолжительностью до 60 мин приводит к накоплению указанных групп СС в составе жидких продуктов, далее их содержание резко снижается (∑Т и ∑БТ – более чем в 2 раза, ∑ДБТ – в полтора раза). Вероятно, это происходит как вследствие реакций деструкции вновь образованных низкомолекулярных СС с образованием серосодержащих газообразных продуктов, так и возможным протеканием реакций их конденсации в твердые продукты. Полученный результат объясняется различной термодинамической стабильностью производных Т, БТ и ДБТ.

В процессе крекинга окисленного вакуумного газойля СС накапливаются на всей продолжительности эксперимента, за исключением тиофена

и его гомологов, данные СС проходят максимум своего содержания при продолжительности в 60 мин и далее их содержание снижается. Суммарное количество СС и их гомологов уменьшилось практически в 3 раза относительно состава продуктов крекинга ИВГ.

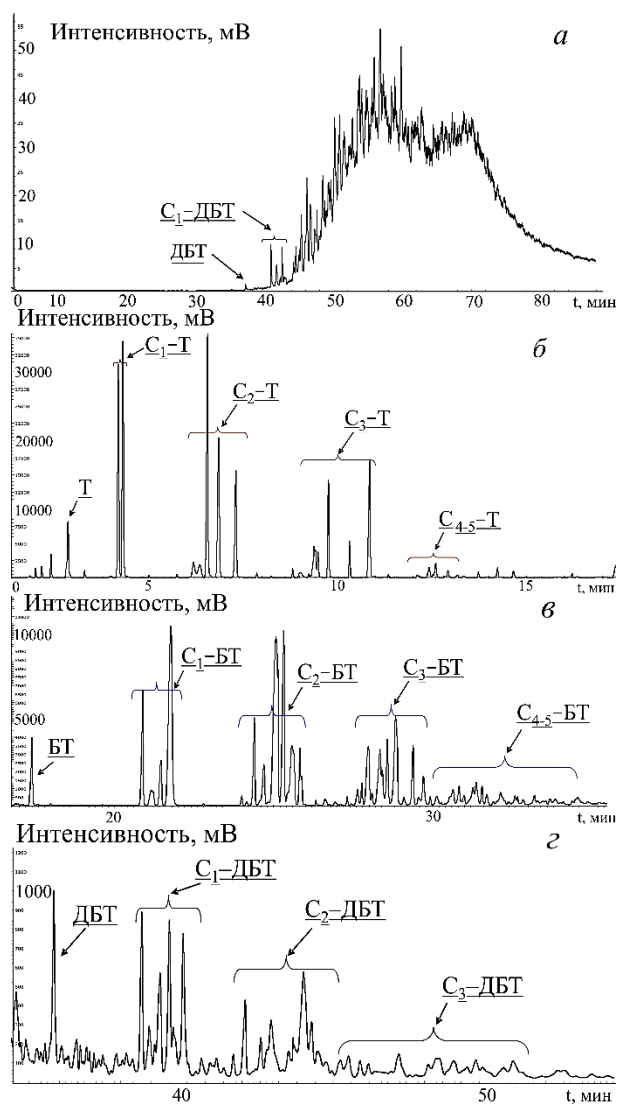


Рис. Хроматограмма исходного вакуумного газойля (а), а также характерные участки хроматограмм жидких продуктов крекинга с идентифицированными гомологами Т (б), БТ (в) и ДБТ (г), полученные с применением пламенно-фотометрического детектора

Fig. Chromatogram of the initial vacuum gasoil (a) and typical chromatogram sections of liquid cracking products with identified homologues T (б), BT (в), and DBT (г), obtained using a flame-photometric detector

Вероятно, предварительное окисление СС привело к уменьшению их термической стабильности. В результате значительно ускорились реакции как конденсации СС в твердые продукты крекинга, так и крекинга с образованием серосодержащих газов.

Термообработка НП приводит к постепенному накоплению производных тиофена в составе жидких продуктов крекинга. Однако вследствие низкого исходного содержания серы в этих продуктах для образования низкомолекулярных сероароматических соединений требуется наибольшая продолжительность процесса. Несмотря на высокое исходное содержание серы в ПП, образование гомологов Т, БТ и ДБТ протекает не так интенсивно, как можно было ожидать. Вследствие их низкой термической стабильности значительная доля серы концентрируется в твердых и газообразных продуктах, интенсивное образование которых протекает уже при 20-30 мин термообработки. В результате содержание гомологов БТ и ДБТ проходит через максимум при 30 мин крекинга и далее снижается в результате реакций их конденсации. Гомологи тиофена накапливаются на протяжении всей исследуемой продолжительности процесса.

Таблица 3  
Содержание сернистых соединений (% мас.) в жидких продуктах крекинга  
Table 3. Sulfur compounds content (% wt.) in liquid cracking products

| Крекинг ИВГ     | Продолжительность, мин |       |       |       |
|-----------------|------------------------|-------|-------|-------|
|                 | 30                     | 45    | 60    | 75    |
| ∑ гомологов Т   | 0,01                   | 1,35  | 1,72  | 0,85  |
| ∑ гомологов БТ  | 0,08                   | 3,04  | 4,53  | 2,24  |
| ∑ гомологов ДБТ | 0,46                   | 0,53  | 1,55  | 1,07  |
| Крекинг ОВГ     | Продолжительность, мин |       |       |       |
|                 | 30                     | 45    | 60    | 75    |
| ∑ гомологов Т   | 0,173                  | 0,70  | 1,03  | 0,88  |
| ∑ гомологов БТ  | 0,12                   | 0,60  | 0,92  | 1,41  |
| ∑ гомологов ДБТ | 0,06                   | 0,22  | 0,33  | 0,68  |
| Крекинг НП      | Продолжительность, мин |       |       |       |
|                 | 45                     | 60    | 75    | 90    |
| ∑ гомологов Т   | $5,28 \times 10^{-4}$  | 0,003 | 0,056 | 0,213 |
| ∑ гомологов БТ  | 0,002                  | 0,012 | 0,210 | 0,545 |
| ∑ гомологов ДБТ | $6,45 \times 10^{-4}$  | 0,002 | 0,027 | 0,088 |
| Крекинг ПП      | Продолжительность, мин |       |       |       |
|                 | 20                     | 30    | 40    |       |
| ∑ гомологов Т   | 0,48                   | 3,78  | 5,09  |       |
| ∑ гомологов БТ  | 0,85                   | 2,38  | 1,78  |       |
| ∑ гомологов ДБТ | 1,60                   | 1,95  | 0,46  |       |

На основании полученных данных были рассчитаны константы скорости образования и деградации производных тиофена в протекающих процессах. Для расчета констант 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 расчета константы

скорости реакции первого порядка  $k_{эф} = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_0}{C_i}\right)$ ,

где  $C_0$  – начальная концентрация определенного типа сернистых соединений,  $C_i$  – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени  $T$ . Проверка порядка реакции графическим методом (построение зависимости  $\ln(C_i)$  от продолжительности крекинга) показала, что данная зависимость имеет линейный вид, что говорит о возможности использования для дальнейших расчетов кинетического уравнения первого порядка [27, 28]. Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 4. Установлено, что при крекинге ИВГ наибольшую скорость образования имеют тиофен и его гомологи. В ряду гомологов Т, БТ и ДБТ с увеличением количества заместителей заметно снижение скорости их образования. Среднее значение константы деструкции составляет  $0,7 \text{ с}^{-1}$ . Стоит отметить, что скорости деструкции гомологов Т и БТ в полтора раза выше, чем гомологов ДБТ. В целом, скорости образования сернистых соединений выше, чем скорости их деструкции, в частности константа образования тиофена выше константы его деструкции в 38 раз.

Таблица 4

Значения констант образования и деструкции производных тиофена

Table 4. Formation and destruction thiophene derivatives constant values

| Соединение                  | Константы образования и деструкции, $\times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ |        |      |        |      |        |      |        |
|-----------------------------|---|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
|                             | ИВГ   |        | ОВГ  |        | ПП   |        | НП   |        |
|                             | Обр.  | Дестр. | Обр. | Дестр. | Обр. | Дестр. | Обр. | Дестр. |
| Тиофен                      | 6,5   | 0,3    | 1,0  | 3,2    | 1,0  | 0,0    | 2,3  |        |
| $\Sigma C_1\text{-Т}$       | 2,8   | 0,7    | 1,6  | 0,9    | 1,9  | 0,0    | 2,8  |        |
| $\Sigma C_2\text{-Т}$       | 2,7   | 0,8    | 1,0  | 0,0    | 2,2  | 0,0    | 2,5  |        |
| $\Sigma C_3\text{-Т}$       | 2,7   | 0,8    | 0,8  | 0,0    | 4,2  | 0,2    | 2,0  |        |
| $\Sigma C_4\text{-Т}$       | 2,4   | 0,8    | 0,5  | 0,0    | 3,2  | 0,4    | 1,7  |        |
| Бензотиофен                 | 2,6   | 0,8    | 1,0  | 0,0    | 2,8  | 0,9    | 1,6  |        |
| $\Sigma C_1\text{-БТ}$      | 2,2   | 0,8    | 0,9  | 0,0    | 1,0  | 0,0    | 2,0  |        |
| $\Sigma C_2\text{-БТ}$      | 2,5   | 0,9    | 1,3  | 0,0    | 2,0  | 0,1    | 2,5  |        |
| $\Sigma C_3\text{-БТ}$      | 2,7   | 0,9    | 1,0  | 0,0    | 2,2  | 0,1    | 2,2  |        |
| $\Sigma C_4\text{-БТ}$      | 2,4   | 0,8    | 0,8  | 0,0    | 1,3  | 0,7    | 2,0  |        |
| $\Sigma C_{5-6}\text{-БТ}$  | 1,9   | 0,7    | 1,1  | 0,2    | 1,7  | 1,5    | 1,7  |        |
| Дибензотиофен               | 1,1   | 0,6    | 1,2  | 0,0    | 1,9  | 0,9    | 2,2  |        |
| $\Sigma C_1\text{-ДБТ}$     | 0,7   | 0,5    | 1,0  | 0,0    | 0,9  | 2,0    | 2,2  |        |
| $\Sigma C_2\text{-ДБТ}$     | 0,6   | 0,4    | 0,8  | 0,0    | 0,1  | 3,1    | 1,8  |        |
| $\Sigma C_{3-4}\text{-ДБТ}$ | 2,2   | 0,6    | 0,8  | 0,0    | 0,0  | 3,7    | 1,5  |        |

В процессе крекинга ОВГ значения констант скоростей накопления гомологов Т, БТ и ДБТ в составе жидких продуктов ниже, чем при крекинге ИВГ. Процессы деструкции новообразованных сернистых соединений практически не протекают. Такое изменение значений констант скоростей свидетельствует о влиянии предварительного окисления на термодинамическую стабильность серосодержащих компонентов ВГ вследствие появления в структуре их молекул атомов кислорода. Из-за высокой электроотрицательности кислород стягивает на себя электронную плотность с атомов серы или углерода, с которым связан непосредственно, и вызывает отрицательные индуктивный и мезомерный эффекты, влияя на прочность связей С–С.

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что в процессе крекинга высокосернистого вакуумного газойля не происходит значительного удаления серы из состава жидких продуктов. Интенсивно образуются производные тиофена, бензо- и дибензотиофена, что ухудшает качество получаемых дистиллятных фракций.

Показано, что предварительное окисление позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов, устойчивых при обычной термообработке. Крекинг исходного вакуумного газойля приводит к образованию тиофена и бензотиофена, а также их гомологов. Предварительное окисление препятствует накоплению данных соединений в составе жидких продуктов крекинга, что способствует увеличению степени удаления серы. Произведен расчет кинетических параметров, протекающих при крекинге ОВГ реакций.

Установлено, что отдельная термообработка неполярных и полярных продуктов окисления вакуумного газойля позволяет минимизировать протекание реакций газообразования за счет исключения побочных взаимодействий между компонентами. Показано, что при крекинге неполярных продуктов происходит образование и накопление ароматических сернистых соединений (производных тиофена) в полученных дистиллятах, содержание серы в составе продуктов практически не снижается. Крекинг полярных продуктов приводит к интенсивному газо- и коксообразованию, содержание серы в составе жидких продуктов снижается в 3 раза. В продуктах преобладают гомологи тиофена и бензотиофена, что позволит значительно упростить их последующее гидрогенизационное облагораживание.

## БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWRN-2021-0005).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Srinivas B.K., Pant K.K., Santosh K.G., Saraf D.N., Choudhury I.R., Sau M. A carbon-number lump based model for simulation of industrial hydrotreaters: Vacuum gas oil (VGO). *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 504–519. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.019.
2. Becker P.J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach. *Fuel*. 2015. V. 139. P. 133–143. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.032.
3. Nadeina K.A., Potapenko O.V., Kazakov M.O., Doronin V.P., Saiko A.V., Sorokina T.P., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production. *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 2–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.04.014.
4. Фарберова Е.А., Першин Е.А., Максимов А.С., Ходяшев Н.Б., Смирнов С.А., Кузьминых К.Г. Исследование термических свойств нефтяного кокса в процессе получения активированных углей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 102–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6776.
5. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue. *Fuel Proc. Technol.* 2018. V. 181. P. 331–339. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.10.014.
6. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y., Lee Ch W. A Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 27. P. 12–24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
7. 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. V. 175. P. 264–273. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.036.
8. Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H<sub>2</sub> under Water gas shift conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. P. 119616. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119616.
9. Охлобыстин А.О., Камышникова А.С., Олейникова К.В., Стороженко В.Н., Пащенко К.П., Берберова Н.Т. Теоретическое и экспериментальное изучение адсорбционной способности ацетатов переходных металлов в процессе обессеривания модельного углеводородного топлива. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 98–104. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6518.
10. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renew. Sustain. En. Rev.* 2017. V. 76. P. 1534–1549. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.194.

## REFERENCES

1. Srinivas B.K., Pant K.K., Santosh K.G., Saraf D.N., Choudhury I.R., Sau M. A carbon-number lump based model for simulation of industrial hydrotreaters: Vacuum gas oil (VGO). *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 504–519. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.019.
2. Becker P.J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach. *Fuel*. 2015. V. 139. P. 133–143. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.032.
3. Nadeina K.A., Potapenko O.V., Kazakov M.O., Doronin V.P., Saiko A.V., Sorokina T.P., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production. *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 2–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.04.014.
4. Farberova EA., Pershin E.A., Maksimov A.S., Khodyashev N.B., Smirnov S.A., Kuzminykh K.G. Research of the petroleum coke thermal properties in activated carbon production process. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 102–110 (in Russian). DOI 10.6060/ivkkt.20236606.6776.
5. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue. *Fuel Proc. Technol.* 2018. V. 181. P. 331–339. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.10.014.
6. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y., Lee Ch W. A Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 27. P. 12–24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
7. 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. V. 175. P. 264–273. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.036.
8. Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via in situ produced H<sub>2</sub> under Water gas shift conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. P. 119616. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119616.
9. Okhlobystin A.O., Kamyshnikova A.S., Oleinikova K.V., Storozhenko V.N., Pashchenko K.P., Berberova N.T. Theoretical and experimental study of the adsorption capacity of transition metal acetates in the process of desulfurization of a model hydrocarbon fuel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 98–104 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6518.
10. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renew. Sustain. En. Rev.* 2017. V. 76. P. 1534–1549. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.194.



11. **Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л.** Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор). *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. DOI: 10.31857/S0028242120050093.
12. **Акопян, А.В., Плотников Д.А., Поликарпова П.Д., Кедало А.А., Егазар'янц С.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.** Глубокая очистка вакуумного газойля методом окислительного обессеривания. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 524–528. DOI: 10.1134/S0028242119050010.
13. **Яшник С.А., Сальников А.В., Керженцев М.А., Сарав А.А., Каичев В.В., Хицова Л.М., Исмагилов З.Р., Яминь Ц., Косеоглу О.Р.** Влияние природы сернистых соединений на их реакционную способность в процессе окислительного обессеривания углеводородных топлив кислородом на модифицированном CuZnAlO-катализаторе. *Кинетика и катализ*. 2017. № 1. С. 62–77. DOI: 10.7868/S0453881117010130.
14. **Рахманов Э.В., Домашкин А.А., Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж., Шигапова А.А., Акопян А.В., Анисимов А.В.** Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 5. С. 514–516. DOI: 10.7868/S0028242116050166.
15. **Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G.** Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Chem. eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.
16. **Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.** Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор). *Журн. приклад. химии*. 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471.
17. **Zhao H., Baker G.A., Zhang Q.** Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. *Fuel*. 2017. N 189. P. 334–339. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.109.
18. **Sy Choi A.E., Roces S., Dugos N., Wan M.W.** Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization. *Fuel*. 2016. N 180. P. 127–136. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.014.
19. **Palomeque-Santiago J.F., Lopez-Medina R., Oviedo Roa R., Navarrete-Bolanos J., Mora-Vallejo R., Montoya de la Fuente J.A., Martinez-Magadan J.M.** Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 236. P. 326–337. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.079.
20. **Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M.-W.** Adsorption of benzothiophene sulfone over clay mineral adsorbents in the frame of oxidative desulfurization. *Fuel*. 2017. N 205. P. 153–160. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.070.
21. **Safa M.A., Al-Majren R., Al-Shamary T., Park J.-I., Ma X.** Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate. *Fuel*. 2017. N 194. P. 123–128. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.003.
22. **Weh R., Klerk A.** Thermochemistry of Sulfones Relevant to Oxidative Desulfurization. *En. Fuel*. 2017. V. 31. N 6. P. 6607–6614. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00585.
23. **Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.** Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 377–383. DOI: 10.31857/S0028242120030089.
11. **Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Maksimov A.L.** Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a review). *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 9. P. 979–990. DOI: 10.1134/S0965544120090091.
12. **Akopyan A.V., Plotnikov D.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Egazar'yants S.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A.** Deep purification of vacuum gas oil by the method of oxidative desulfurization. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 9. P. 975–978. DOI: 10.1134/S0965544119090019.
13. **Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R., Khitsova L.M., Yamin J., Koseoglu O.R.** Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst. *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 1. P. 58–72. DOI: 10.1134/S0023158417010128.
14. **Rakhmanov E.V., Domashkin A.A., Shigapova A.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov Z.** Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 8. P. 742–744. DOI: 10.1134/S0965544116080156.
15. **Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G.** Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Chem. eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.
16. **Akopyan A.V., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A., Andreev B.V.** Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 529–542. DOI: 10.1134/S1070427218040018.
17. **Zhao H., Baker G.A., Zhang Q.** Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. *Fuel*. 2017. N 189. P. 334–339. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.109.
18. **Sy Choi A.E., Roces S., Dugos N., Wan M.W.** Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization. *Fuel*. 2016. N 180. P. 127–136. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.014.
19. **Palomeque-Santiago J.F., Lopez-Medina R., Oviedo Roa R., Navarrete-Bolanos J., Mora-Vallejo R., Montoya de la Fuente J.A., Martinez-Magadan J.M.** Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 236. P. 326–337. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.079.
20. **Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M.-W.** Adsorption of benzothiophene sulfone over clay mineral adsorbents in the frame of oxidative desulfurization. *Fuel*. 2017. N 205. P. 153–160. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.05.070.
21. **Safa M.A., Al-Majren R., Al-Shamary T., Park J.-I., Ma X.** Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate. *Fuel*. 2017. N 194. P. 123–128. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.003.
22. **Weh R., Klerk A.** Thermochemistry of Sulfones Relevant to Oxidative Desulfurization. *En. Fuel*. 2017. V. 31. N 6. P. 6607–6614. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00585.
23. **Iovik Y.A., Krivtsov E.B.** Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 341–347. DOI: 10.1134/S0965544120030081.
24. **Iovik Y.A., Krivtsov E.B., Golovko A.K.** Characteristics of oxidative desulfurization of vacuum gas oil. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzhiniring Georesursopv.* 2018. V. 329. N 11. P. 52–60 (in Russian). DOI: 10.18799/24131830/2018/11/209.

24. **Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головки А.К.** Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля. *Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 11. С. 52–60. DOI: 10.18799/24131830/2018/11/209.
25. **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. V. 278. Art. 118334. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118334.
26. **Lorentz C., Laurenti D., Zotin J.L., Geantet C.** Comprehensive GC×GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review. *Catal. Today*. 2017. V. 292. P. 26–37. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.052.
27. **Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.** Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона. *Химия уст. разв.* 2021. Т. 29. № 6. С. 717–723. DOI: 10.15372/KhUR2021351.
28. **Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н.** Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых природных битумов. *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 6. С. 926–934. DOI: 10.31857/S0028242121060174.
25. **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. V. 278. Art. 118334. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118334.
26. **Lorentz C., Laurenti D., Zotin J.L., Geantet C.** Comprehensive GC×GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review. *Catal. Today*. 2017. V. 292. P. 26–37. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.052.
27. **Goncharov A.V., Krivtsov E.B.** Calculation of the kinetic parameters of the formation and destruction of thiophene derivatives in high-sulphur vacuum residue cracking. *Chem. Sustain. Dev.* 2021. V. 29. N 6. P. 699–706. DOI:10.15372/CSD2021351.
28. **Krivtsov E.B., Sviridenko N.N.** Calculation of the kinetic parameters for the reactions of formation and decomposition of thiophene derivatives in the process of high-sulfur natural bitumens cracking. *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 11. P. 1319–1325. DOI: 10.1134/S0965544121110049.

*Поступила в редакцию 07.07.2023*

*Принята к опубликованию 21.08.2023*

*Received 07.07.2023*

*Accepted 21.08.2023*