

## ВЛИЯНИЕ ДИДОДЕКАНОИЛ ПЕРОКСИДА НА ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов

Алексей Викторович Гончаров (ORCID 0000-0003-1993-1828)\*, Евгений Борисович Кривцов (ORCID 0000-0001-5994-0388)

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: mad111-2011@mail.ru \*, john@ipc.tsc.ru

*В данной работе представлены результаты исследования состава продуктов крекинга высокосернистого гудрона, полученного из нефти Зюзеевского месторождения в присутствии радикалообразующей добавки – дидодеканойл пероксид. Термическую обработку смеси гудрона с различным количеством дидодеканойл пероксида проводили при температуре 500 °С, продолжительность процесса составляла 15 мин. Установлены характерные особенности изменения материального баланса процесса, группового состава жидких продуктов крекинга, качественного и количественного состава новообразованных сернистых соединений. Использование добавки в количестве 0,5 – 0,75%мас. позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных компонентов гудрона (смола и асфальтенов), а также способствует изменению направленности реакций: замедляются процессы конденсации смол и асфальтенов в твердые коксоподобные продукты и инициируются реакции крекинга с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел, вследствие чего удается получить дополнительные количества дистиллятных фракций. Показано, что производные тиофена, бензо- и дибензотиофена, отсутствующие в составе исходного гудрона, интенсивно образуются и накапливаются в составе жидких продуктов крекинга, что ухудшает качество получаемых дистиллятных фракций. Среди идентифицированных сернистых соединений преобладают гомологи бензотиофена. Установлено, что крекинг гудрона в присутствии добавки дидодеканойл пероксида способствует глубокой деструкции серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов. Образующиеся в этих условиях сернистые соединения не только попадают в состав масел, но и участвуют в реакциях конденсации с образованием коксоподобных продуктов, что приводит к увеличению степени удаления серы из состава жидких продуктов крекинга.*

**Ключевые слова:** гудрон, термическая стабильность, крекинг, дидодеканойл пероксид, тиофен, бензотиофен, дибензотиофен

## EFFECT OF DIDODECANOYL PEROXIDE ON TRANSFORMATIONS OF HIGH-SULFUR VACUUM RESIDUE COMPONENTS IN THE PROCESS OF INITIATED CRACKING

A.V. Goncharov, E.B. Krivtsov

Aleksei V. Goncharov (ORCID 0000-0003-1993-1828)\*, Evgenii B. Krivtsov (ORCID 0000-0001-5994-0388)

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

E-mail: mad111-2011@mail.ru \*, john@ipc.tsc.ru

*This paper presents the results of the study of the composition of cracking products of high-sulfur tar obtained from oil of Zyuzeyevskoye field in the presence of radical-forming additive – didodecanoyl peroxide. Thermal treatment of the mixture of vacuum residue with different amounts of didodecanoyl peroxide was carried out at a temperature of 500 °C. The duration of the process was 15 min. Characteristic features of changes in the material balance of the process, group*

*composition of liquid cracking products, qualitative and quantitative composition of newly formed sulfur compounds were established. The use of additive in the amount of 0.5 – 0.75%wt. allows to reduce thermal stability of high-molecular components of tar (resins and asphaltenes), and also promotes change in direction of reactions. Processes of condensation of resins and asphaltenes into solid coke-like products are slowed down, and cracking reactions are initiated with formation of low-molecular components, which fall into the composition of oils, as a result of which it is possible to obtain additional amounts of distillate fractions. It is shown that thiophene, benzo- and dibenzothiophene derivatives, which are absent in the initial tar, are intensively formed and accumulated in the composition of liquid cracking products, which worsens the quality of the obtained distillate fractions. Among the identified sulfur compounds benzothiophene homologs prevail. It was found that cracking of tar in the presence of additive didodecanoyl peroxide promotes deep destruction of sulfur-containing fragments of vacuum residue and asphaltene molecules. Sulfur compounds formed under these conditions not only get into the composition of oils, but also participate in condensation reactions with the formation of solid products, which leads to an increase in the degree of sulfur removal from the composition of liquid cracking products.*

**Keywords:** vacuum residue, thermal stability, cracking, didodecanoyl peroxide, thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene

**Для цитирования:**

Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Влияние дидодеканоил пероксида на превращения компонентов высокосернистого гудрона в процессе инициированного крекинга. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 121–128. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.15t.

**For citation:**

Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Effect of didodecanoyl peroxide on transformations of high-sulfur vacuum residue components in the process of initiated cracking. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 121–128. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.15t.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефтепереработка в России является одной из ключевых отраслей промышленности. Россия занимает третье место в мире по переработке нефти, объем которой составляет около 280 млн. т в год [1]. Однако глубина переработки нефтяного сырья в ценные продукты не превышает 85%, в то время как в Европе и США составляет около 94-98%. Кроме того, в связи с высокими темпами роста спроса на моторные топлива, тяжелые нефтяные фракции, такие как атмосферные и вакуумные остатки, доля которых в Российской Федерации при современных технологиях нефтепереработки составляет до 25% от объема перерабатываемого сырья (их количество в России превышает 65 млн. т) [2], становятся важным сырьевым ресурсом вторичных процессов для производства топлива и продуктов нефтехимического синтеза. Таким образом, вовлечение мазутов и гудронов в процессы переработки позволит повысить глубину конверсии нефти и удовлетворить потребности в топливных фракциях.

Однако переработка гудронов основными промышленными процессами (висбрекинг, замедленное коксование, гидрокрекинг и т.д.) сопряжена

с рядом трудностей, связанных с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, которые являются причиной образования кокса и дезактивации катализаторов. Данные вещества состоят из ароматических углеводородов с высоким содержанием гетероциклических и гетероатомных соединений, в частности в их составе концентрируется сера. Высокое содержание серы в нефтяных остатках оказывает отрицательное влияние на процесс их переработки из-за проблем с коррозией в нефтеперерабатывающем оборудовании, а также вредного воздействия на окружающую среду [3, 4]. Сернистые соединения, образующиеся при деструкции смол и асфальтенов, накапливаются в составе продуктов, что приводит к дополнительным затратам на облагораживание получаемых фракций, а также дезактивации катализаторов. Это неизбежно создает проблемы для нефтеперерабатывающих предприятий при производстве товарных продуктов, соответствующих требованиям экологических норм.

Таким образом, перед исследователями встает задача поиска эффективных методов переработки тяжелых нефтяных остатков и разработки дополнительных способов облагораживания гуд-

ронов, которые позволяют получать дополнительные количества нефтепродуктов более высокого качества и добавочной стоимости. Известно значительное число работ, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, в которых предлагается использовать различные иницирующие [5, 6], каталитические добавки [7-9], отходы переработки пластика [10, 11] и биосырья [12-14], а также методы очистки углеводородного сырья от гетероатомов, в первую очередь от серы [15-22], однако вопрос о возможности удаления ароматических гетероциклических соединений серы, таких как тиофен, бензотиофен и дибензотиофен, остается открытым [23, 24]. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния радикалообразующей добавки (дидодеканоил пероксид) на изменение состава и распределение сернистых соединений в процессе крекинга высокосернистого гудрона.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Объекты исследования и материалы.* Объектом исследования являлся гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения, в составе которого содержится значительное количество высокомолекулярных компонентов: смол – 37,8%, асфальтенов – 20,5 % мас. Содержание гетероатомов составляет более 8,86%, при этом основное количество приходится на серу – 6,43 % мас. Низкое атомное отношение Н/С (1,41) свидетельствует о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудрона и характеризует его как неподходящее сырье для получения дистиллятных топлив (бензин, дизельное топливо).

В качестве добавки, иницирующей процесс крекинга, применялся дидодеканоил пероксид (ДДП) фирмы Acros Organics, CAS number 105-74-8, концентрация основного компонента – 99 % мас.

*Термический крекинг гудрона* проводили в реакторе закрытого типа, объем которого составляет 12 см<sup>3</sup>. Масса навески гудрона – 7 г. Крекинг проводили в оптимальных условиях, которые были установлены в ранее проведенных исследованиях [25]: температура термообработки гудронов составляла 500 °С, продолжительность – 15 мин. Количество добавки дидодеканоил пероксида составляло от 0,5 до 1,5 % мас. от массы навески объекта исследования.

Перед началом проведения термической обработки гудрона на аналитических весах регистрировалась масса реактора-автоклава без образца и масса реактора с навеской объекта исследова-

ния, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона по потере массы реактора после дегазации продуктов крекинга устанавливали выход газообразных продуктов крекинга. Далее отбирали жидкие продукты крекинга, реактор промывали трихлорметаном (хлороформом). Полученная разность масс реактора до крекинга и после удаления газообразных и жидких продуктов крекинга являлась массой твердого продукта крекинга (кокса).

*Вещественный состав* гудрона и продуктов крекинга в присутствии добавки дидодеканоил пероксида определяли по стандартной методике (СТО 1246-2011). Содержание асфальтенов устанавливали путем разбавления образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, затем раствор выдерживали в течение 24 ч. Далее образованный осадок отфильтровывали и промывали *n*-гексаном от раствора мальтенов.

Содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт помещали на активированный силикагель АСК в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

*Определение фракционного состава* жидких продуктов крекинга проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенном пламенно-ионизационным детектором (ПИД), кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м × 0,22 мм со стационарной фазой SE-54. В качестве газа-носителя применялся гелий. Линейное повышение температуры составляло от 45 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 °С/мин. Разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к. – 200) и дизельную (200 – 360 °С) фракции проводили путем сравнения времени удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

*Определение содержания серы* в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан SL” согласно ГОСТ Р 51947–2002. Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0,0002 до 5 % мас.

Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга гудрона проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенном пламенно-фотометрическим детектором (ПФД), 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 [26-29].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения, содержит значительное количество смолисто-асфальтеновых веществ, что существенно упрощает протекание реакций их уплотнения в твердые продукты крекинга (кокс) (табл. 1). Проведение термического крекинга способствует протеканию реакций конденсации смол с образованием значительных количеств новообразованных асфальтенов и кокса. Кроме того, наблю-

дается деструкция смол с образованием низкомолекулярных компонентов, о чем свидетельствует увеличение содержания масел в составе жидких продуктов, а также газообразных продуктов.

Применение добавки дидодеканоил пероксида (0,5 % мас.) при крекинге гудрона Зюзеевской нефти приводит к интенсификации реакций уплотнения асфальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом), что связано с высоким исходным содержанием асфальтенов в составе гудрона. Увеличение количества добавки ДДП (1,0-1,5 % мас.) способствует изменению направленности реакций: замедляются процессы конденсации, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции радикалообразующей добавки, и инициируются реакции крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел, вследствие чего их содержание в жидких продуктах увеличивается.

Таблица 1

**Материальный баланс продуктов крекинга гудрона в присутствии дидодеканоил пероксида**  
**Table 1. Material balance of vacuum residue cracking products in the presence of didodecanoyl peroxide**

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup>	К <sup>3</sup>	М <sup>4</sup>	С <sup>5</sup>	А <sup>6</sup>	н.к.–200 °С	200–360 °С
Исх. гудрон	0,0	100,0	0,0	41,7	37,8	20,5	0,0	0,0
Крекинг	10,4	72,1	17,5	53,5	9,9	8,7	18,8	26,3
0,5 % мас. ДДП	13,4	63,4	23,2	44,2	9,3	9,9	19,0	32,7
0,75 % мас. ДДП	13,0	64,8	22,2	48,2	12,9	3,7	20,0	33,7
1,0 % мас. ДДП	13,9	65,0	21,1	47,4	13,4	4,3	24,4	33,2
1,5 % мас. ДДП	11,6	70,6	17,8	53,4	13,5	3,8	30,1	26,2

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

Note: 1 – gaseous products, 2 – liquid products, 3 – coke, 4 – oils, 5 – resins, 6 – asphaltenes

При анализе фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона выявлено, что термообработка приводит к образованию дистиллятных фракций (45,1 % мас.) вследствие крекинга смол с образованием компонентов масел. Применение добавки дидодеканоил пероксида способствует повышению содержания компонентов дизельной фракции, в результате чего увеличивается суммарное содержание дистиллятных фракций. Увеличение количества добавки ДДП (1,0-1,5 % мас.) приводит к интенсификации реакций крекинга компонентов фракции 200-360 °С, вследствие чего наблюдается повышение выхода бензиновой фракции. Максимальный выход дистиллятных фракций достигается при добавлении 1,5 % мас. дидодеканоил пероксида и составляет 56,3 % мас., что на 25 % отн. больше по сравнению с термообработкой. Таким образом, используя простой метод инициирования

термического крекинга нефтяных остатков, можно добиться увеличения выходов целевых продуктов.

Содержание серы (табл. 2) в составе исходного гудрона Зюзеевской нефти составляет 6,43 % мас. Основная доля серосодержащих фрагментов (4,61 % мас.) приходится на высокомолекулярные компоненты. Крекинг гудрона способствует протеканию реакций конденсации серосодержащих фрагментов, входящих в состав высокомолекулярных компонентов, в твердые продукты крекинга, вследствие этого содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается.

Крекинг гудрона Зюзеевской нефти в присутствии добавки ДДП (0,5-0,75 % мас.) позволяет снизить содержание серы в составе жидких продуктов (относительно термического крекинга) за счет реакций крекинга масел и конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты

( $S_{\text{общ}}$  в маслах, смолах и асфальтенах снижается). Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида приводит к ускорению реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих компонентов, которые

накапливаются в составе масел ( $S_{\text{общ}}$  в маслах увеличивается), замедляются реакции конденсации асфальтенов в кокс, что также приводит к увеличению содержания серы в жидких продуктах крекинга.

Таблица 2

Содержание серы в продуктах крекинга гудрона в присутствии дидодеканоил пероксида  
Table 2. Sulfur content in vacuum residue cracking products in the presence of didodecanoyl peroxide

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
Исх. гудрон	0,00	6,43	1,82	3,20	1,41
Крекинг	2,69	3,74	1,80	1,04	0,90
0,5 % мас. ДДП	3,57	2,86	1,51	0,89	0,46
0,75 % мас. ДДП	3,62	2,81	1,67	0,74	0,4
1,0 % мас. ДДП	3,45	2,98	2,01	0,59	0,38
1,5 % мас. ДДП	2,97	3,46	2,12	0,81	0,53

Таблица 3

Содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга  
Table 3. Sulfur compounds content in liquid cracking products

Соединение	Содержание, % мас.					
	Исх. гудрон	Крекинг	0,5 % мас.	0,75 % мас.	1,0 % мас.	1,5 % мас.
T	отс.	отс.	0,011	0,002	0,027	0,011
C <sub>1</sub> -T	отс.	отс.	0,590	0,403	0,707	0,699
C <sub>2</sub> -T	отс.	0,132	1,453	1,579	1,607	1,839
C <sub>3</sub> -T	отс.	0,859	1,801	1,841	1,937	2,092
C <sub>4-5</sub> -T	отс.	0,788	0,652	0,620	0,817	0,884
∑ T	отс.	1,779	4,507	4,445	5,095	5,525
BT	отс.	0,052	0,034	0,034	0,043	0,049
C <sub>1</sub> -BT	отс.	0,479	0,525	0,600	0,642	0,185
C <sub>2</sub> -BT	отс.	1,692	1,453	1,796	1,761	1,741
C <sub>3</sub> -BT	отс.	2,057	1,779	1,920	1,950	2,224
C <sub>4</sub> -BT	отс.	0,895	0,331	0,318	0,350	0,476
C <sub>5-6</sub> -BT	отс.	0,745	1,528	1,292	1,513	1,758
∑ BT	отс.	5,920	5,650	5,960	6,259	6,433
DBT	отс.	0,059	0,055	0,049	0,050	0,068
C <sub>1</sub> -DBT	отс.	0,210	0,479	0,331	0,385	0,485
C <sub>2</sub> -DBT	отс.	0,138	0,802	0,775	0,522	0,933
∑ DBT	отс.	0,407	1,336	1,155	0,957	1,486

Для понимания путей трансформации серосодержащих компонентов гудронов, методом газожидкостной хроматографии были установлены закономерности распределения сернистых соединений (тиофен (T), бензотиофен (BT), дибензотиофен (ДБТ) и их гомологи) в составе жидких продуктов крекинга (табл. 3). Как известно [30, 31], асфальтены являются одним из источников низкомолекулярных серосодержащих соединений в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. Вследствие этого содержание различных групп сернистых соединений в маслах будет зависеть от термической стабильности смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Термическая обработка

объекта исследования приводит к образованию широкого набора производных тиофена, которые отсутствовали в маслах исходного гудрона. Среди идентифицированных групп серосодержащих соединений в маслах жидких продуктов крекинга преобладают гомологи бензотиофена, в частности C<sub>2-3</sub>-BT.

Крекинг гудрона в присутствии небольших количеств дидодеканоил пероксида (0,5 % мас.) способствует образованию C<sub>1-3</sub>-замещенных гомологов тиофена, а также C<sub>1-2</sub>-ДБТ (в сравнении с продуктами термического крекинга). Это можно объяснить взаимодействием серосодержащих фрагментов

молекул смол и асфальтенов с продуктами разложения добавки, которое приводит к снижению их термической стабильности, в результате чего повышается количество тиофена и его гомологов в составе продуктов, а также наблюдается образование дополнительного количества производных дибензотиофенов. Увеличение количества добавки (до 1,0 % мас.) позволяет инициировать реакции деструкции серосодержащих фрагментов высокомолекулярных компонентов, о чем может свидетельствовать увеличение содержания гомологов Т, БТ и ДБТ в маслах. При этом высокое содержание серы в исходном гудроне способствует образованию значительного количества сернистых соединений. С увеличением количества добавки (до 1,5 % мас.) сумма гомологов Т и ДБТ увеличивается в 3 раза (относительно термического крекинга), что может являться следствием вовлечения в процессы крекинга большего числа серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов, чем при термическом крекинге гудрона.

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что добавка дидодеканоил пероксида влияет на баланс реакций конденсации и деструкции, протекающих при термическом крекинге гудрона. Крекинг высокосернистого гудрона в присутствии добавки дидодеканоил пероксида приводит к увеличению содержания углеводородной части (масел) в продуктах крекинга. Снижается содержание смол и асфальтенов, что связано со способностью образующихся при распаде добавки радикалов инициировать радикально-цепные реакции крекинга этих компонентов, вследствие чего замедляются реакции конденсации смол по маршруту смолы → асфальтены → кокс. Таким образом, применение ДДП позволяет эффективнее воздействовать на процессы превращения высокомолекулярных компонентов гудрона в низкомолекулярные, что положительно влияет на выход и состав жидких продуктов крекинга.

Согласно результатам газо-жидкостной хроматографии установлено, что при термическом

крекинге из исходного гудрона образуется набор производных тиофена, бензо- и дибензотиофенов, которые накапливаются в составе жидких продуктов крекинга. Более половины от общего количества образовавшихся сернистых соединений приходится на долю производных бензотиофена. Применение дидодеканоил пероксида приводит к значительному увеличению содержания производных тиофена и дибензотиофена в составе жидких продуктов крекинга, а также способствует дальнейшей их конденсации в твердые продукты крекинга, вследствие этого увеличивается степень удаления серосодержащих соединений из состава целевых фракций.

Полученные экспериментальные данные о влиянии добавки ДДП на деструкцию компонентов высокосернистого гудрона могут использоваться как научные основы для оптимизации существующих процессов и разработки новых способов переработки такого сырья в дистиллятные фракции с низким содержанием сернистых соединений, что позволит расширить сырьевые возможности отечественной нефтеперерабатывающей отрасли и повысить качество получаемых нефтепродуктов.

#### 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. Глаголева, О.Ф., Капустин В.М. Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор). *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 745-754. DOI: 10.31857/S002824212006009X.
2. Kim, D.-W., Lee C.-H. Efficient conversion of extra-heavy oil into distillates using tetralin/activated carbon in a continuous reactor at elevated temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. N 140. P. 245–254. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.04.001.

#### REFERENCES

1. Glagoleva O.F., Kapustin V.M. Improving the Efficiency of Oil Treating and Refining Processes (Review). *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 11. P. 1207-1215. DOI: 10.1134/S0965544120110092.
2. Kim, D.-W., Lee C.-H. Efficient conversion of extra-heavy oil into distillates using tetralin/activated carbon in a continuous reactor at elevated temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. N 140. P. 245–254. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.04.001.

3. **Caumette G., Lienemann C.-P., Merdrignac I., Bouysiere B., Lobinski R.** Element speciation analysis of petroleum and related materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. N 3. P. 263–276. DOI: 10.1039/b817888g.
4. **Pedram-Rad T., Es'haghi Z., Ahmadpour A.** Adsorptive desulfurization of model gasoline by using modified bentonite. *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 40. N 2. P. 149–65. DOI: 10.1080/17415993.2018.1548620.
5. **Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Юрлов С.С.** Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов. *Химия твердого топлива.* 2022. № 2. С. 56–62. DOI: 10.31857/S0023117722020025.
6. **Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.** Изменение структуры высокомолекулярных компонентов высокосернистого гудрона в процессе инициированного крекинга. *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 5. С. 704–712. DOI: 10.31857/S0028242121050130.
7. **Копытов М.А., Бояр С.В., Можайская М.В.** Термические превращения компонентов нефтяного остатка в присутствии ферросфер зол ТЭЦ и подсолнечного масла. *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 384 – 393.
8. **Golmohammadi M., Ahmadi S.J., Towfighi J.** Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 113. P. 136 – 143. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.03.023.
9. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А.** Характеристики продуктов деструкции смол и асфальтенов в сверхкритической воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 25–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
10. **Kohli K., Prajapati R., Maity S., Sharma B.K.** Hydrocracking of heavy crude / residues with waste plastic. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019. V. 140. P. 179 – 187. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.03.013.
11. **Biswas S., Majhi S., Mohanty P., Pant K.K., Sharma D.K.** Effect of different catalyst on the co-cracking of Jatropha oil, vacuum residue and high density polyethylene. *Fuel.* 2014. V. 133. P. 96 – 105. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.04.082.
12. **Намсараев З.Б., Кадиев Х.М., Дандаев А.У., Бархутова Д.Д., Мельникова А.А., Иванов Е.В.** Совместная гидроконверсия биомассы водорослей и водной растительности прибрежной зоны озера Байкал и тяжелых нефтяных остатков с получением биотоплива. *Химия и технология топлив и масел.* 2017. № 6. С. 3 – 5.
13. **Supramono D., Hendrawan A.** Synthesis of activated carbon using mixed vacuum residue and castor oil. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2062. P. 020052. DOI: 10.1063/1.5086599.
14. **Юсевич, А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И.** Особенности совместного термокрекинга нефтяных остатков и растительных масел. *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 3. С. 241 – 246.
15. **Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S.** A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts.* 2019. N 9. P. 229. DOI: 10.3390/catal9030229.
16. **Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A.** The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 76. P. 1534–1549. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.194.
17. **Есева Е.А., Акопьян 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.
18. **Chehadeh D., Ma X., Al Bazzaz H.** Recent progress in hydrotreating kinetics and modeling of heavy oil and residue: A review. *Fuel.* 2023. V. 331. N 1. P. 126404. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126404.
3. **Caumette G., Lienemann C.-P., Merdrignac I., Bouysiere B., Lobinski R.** Element speciation analysis of petroleum and related materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. N 3. P. 263–276. DOI: 10.1039/b817888g.
4. **Pedram-Rad T., Es'haghi Z., Ahmadpour A.** Adsorptive desulfurization of model gasoline by using modified bentonite. *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 40. N 2. P. 149–65. DOI: 10.1080/17415993.2018.1548620.
5. **Goncharov A.V., Krivtsov E.B., Yurlov S.S.** Effect of Dicumyl Peroxide on Changes in the Molecular Structure of Asphaltenes in the Course of Cracking of High-Sulfur Tars. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. N 2. P. 138–144. DOI: 10.3103/S0361521922020021.
6. **Goncharov A.V., Krivtsov E.B.** Changes in the Structure of the High-Molecular-Weight Components of a High-Sulfur Vacuum Residue in the Initiated Cracking Process. *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 9. P. 1071–1078. DOI: 10.1134/S0965544121090061.
7. **Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaiskaya M.V.** Thermal Transformations of Petroleum Residue Components in the Presence of Power-Plant Flyash Ferrospheres and Sunflower Oil. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 348–357. DOI: 10.1134/S096554412003010X.
8. **Golmohammadi M., Ahmadi S.J., Towfighi J.** Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 113. P. 136 – 143. DOI: 10.1016/j.supflu.2016.03.023.
9. **Nalgieva Kh.V., Kopytov M.A.** Characteristics of the degradation products of resins and asphaltenes in supercritical water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 11. P. 25–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
10. **Kohli K., Prajapati R., Maity S., Sharma B.K.** Hydrocracking of heavy crude / residues with waste plastic. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019. V. 140. P. 179 – 187. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.03.013.
11. **Biswas S., Majhi S., Mohanty P., Pant K.K., Sharma D.K.** Effect of different catalyst on the co-cracking of Jatropha oil, vacuum residue and high density polyethylene. *Fuel.* 2014. V. 133. P. 96 – 105. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.04.082.
12. **Namsaraev Z.B., Kadiev Kh.M., Dandaev A.U., Barkhutova D.D., Mel'nikova A.A., Ivanov E.V.** Combined Hydrothermal Conversion of Biomass (Algae and Aquatic Vegetation) from Lake Baikal Littoral Zone and Heavy-Oil Resids to Produce Biofuel. *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2018. V. 53. N 6. P. 813–816. DOI: 10.1007/s10553-018-0865-3.
13. **Supramono D., Hendrawan A.** Synthesis of activated carbon using mixed vacuum residue and castor oil. *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2062. P. 020052. DOI: 10.1063/1.5086599.
14. **Yusevich A. I., Timoshkina M.A., Grushova E.I.** Features of combined thermal cracking of oil residues and plant oil. *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 3. P. 231–236. DOI: 10.1134/S0965544110030084.
15. **Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S.** A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts.* 2019. N 9. P. 229. DOI: 10.3390/catal9030229.
16. **Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A.** The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 76. P. 1534–1549. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.194.
17. **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.
18. **Chehadeh D., Ma X., Al Bazzaz H.** Recent progress in hydrotreating kinetics and modeling of heavy oil and residue:

19. Яшник С.А., Сальников А.В., Керженцев М.А., Сараев А.А., Качев 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.
20. Sabo Bello S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. *Energy Fuel*. 2021. V. 35. N 14. P. 10998–11016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01015.
21. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.
22. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges. *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.067.
23. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мерзигот М.И. Кинетические закономерности образования и деструкции 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.
24. Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., Ullah H., Yaseen M., Amir A. Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. *J. Saudi Chem.* 2017. V. 21. P. 143–51. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.02.003.
25. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. Т. 29. № 6. С. 717–723. DOI: 10.15372/KhUR2021351.
26. 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. P. 118334. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118334.
27. 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. V. 31. P. 7464–7470. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01272.
28. 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.
29. 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. V. 292. P. 26–37. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.052.
30. Дмитриев Д.Е., Головко А.К. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей. *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 118 – 125. DOI: 10.1134/S0965544110020040.
31. Dartiguelongue C., Behar F., Budzinski H., Scacchi G., Marquaire P.M. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Org. Geochem.* 2006. V. 37. P. 98–116. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2005.08.019.
- A review. *Fuel*. 2023. V. 331. N 1. P. 126404. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126404.
19. 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.
20. Sabo Bello S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. *Energy Fuel*. 2021. V. 35. N 14. P. 10998–11016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01015.
21. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.
22. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges. *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 125–134. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.067.
23. 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.
24. Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., Ullah H., Yaseen M., Amir A. Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. *J. Saudi Chem.* 2017. V. 21. P. 143–51. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.02.003.
25. 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. *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya]*. 2021. V. 29. N 6. P. 699-706. DOI: 10.15372/CSD2021351.
26. 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. P. 118334. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118334.
27. 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. V. 31. P. 7464–7470. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01272.
28. 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.
29. 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. V. 292. P. 26–37. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.052.
30. Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 2. P. 106 – 113. DOI: 10.1134/S0965544110020040.
31. Dartiguelongue C., Behar F., Budzinski H., Scacchi G., Marquaire P.M. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Org. Geochem.* 2006. V. 37. P. 98–116. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2005.08.019.

Поступила в редакцию (Received) 01.03.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 24.04.2024