

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Е.Б. Кривцов, М.И. Мерзигот, Ю.А. Свириденко

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*

Мария Игоревна Мерзигот (ORCID 0009-0003-0199-8503), Юлия Александровна Свириденко (ORCID 0000-0002-0666-8437)

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

В работе показаны характерные особенности влияния предварительного окисления и последующей термической обработки на изменения вещественного и фракционного состава продуктов крекинга вакуумного газойля. Установлено количественное содержание серы в жидких продуктах крекинга исходного и предварительно окисленного газойля. Выявлены закономерности изменения компонентного состава продуктов крекинга, углеводородный состав газообразных продуктов, вещественный и фракционный состав жидких продуктов крекинга. Показано, что окисление с последующей термической обработкой является эффективным методом обессеривания вакуумного газойля. Описаны закономерности изменения количественного содержания соединений тиофенового ряда в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля и жидких продуктах крекинга предварительно окисленного вакуумного газойля. В качестве окислительной системы использована смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты (мольное соотношение 3:4). 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. Предположительно, основным путем образования рассматриваемых соединений является термическое разложение смол, а также высокомолекулярных серосодержащих компонентов масел. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии, элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопией в нафталине охарактеризованы смолы и асфальтены исходного газойля и продуктов крекинга. Результаты анализа состава смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга вакуумного газойля, демонстрируют характер изменения их структуры вследствие окисления и последующей термической обработки.

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

Для цитирования:

Кривцов Е.Б., Мерзигот М.И., Свириденко Ю.А. Влияние предварительного окисления на стабильность сернистых соединений высокосернистого вакуумного газойля в термических процессах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 101–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.6t.

For citation:

Krivtsov E.B., Merzhigot M.I., Sviridenko Yu.A. Effect of pre-oxidation on the stability of sulfur compounds of high-sulfur vacuum gas oil in thermal processes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 101–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.6t.

EFFECT OF PRE-OXIDATION ON THE STABILITY OF SULFUR COMPOUNDS OF HIGH-SULFUR VACUUM GAS OIL IN THERMAL PROCESSES

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

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

Institute of Petroleum Chemistry of SB 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*

Maria I. Merzhigot (ORCID 0009-0003-0199-8503), Yulia A. Sviridenko (ORCID 0000-0002-0666-8437)

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

E-mail: merzhigot@mail.ru, jiosephe@gmail.com

The paper shows the characteristic features of the effect of preliminary oxidation and subsequent heat treatment on changes in the material and fractional composition of vacuum gas oil cracking products. The quantitative sulfur content in liquid cracking products of the original and pre-oxidized gas oil was determined. Regularities in changes in the component composition of cracking products, hydrocarbon composition of gaseous products, material and fractional composition of liquid cracking products were revealed. It was shown that oxidation with subsequent heat treatment is an effective method for desulfurization of vacuum gas oil. Regularities in changes in the quantitative content of thiophene compounds in liquid cracking products of vacuum gas oil and liquid cracking products of pre-oxidized vacuum gas oil are described. A mixture of hydrogen peroxide and formic acid (molar ratio 3:4) was used as an oxidizing system. Pre-oxidation makes it possible to reduce the thermal stability of high-molecular sulfur-containing components that are stable during conventional heat treatment. Cracking of the initial vacuum gas oil results in the formation of thiophene and benzothiophene, as well as their homologues. Preliminary oxidation prevents the accumulation of these compounds in the liquid cracking products, which contributes to an increase in the degree of sulfur removal. Presumably, the main way of forming the compounds in question is the thermal decomposition of resins, as well as high-molecular sulfur-containing components of oils. Resins and asphaltenes of the initial gas oil and cracking products were characterized by IR and PMR spectroscopy, elemental analysis, and determination of molecular weight by cryoscopy in naphthalene. The results of the analysis of the composition of resins and asphaltenes isolated from liquid products of vacuum gas oil cracking demonstrate the nature of the change in their structure due to oxidation and subsequent heat treatment.

Keywords: vacuum gasoil, thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, thermal stability, cracking, oxidative desulfurization

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-6]. 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, отравляющие катализаторы, что усложняет процесс их переработки [7-11]. Од-

нако только глубокая вторичная переработка вакуумных дистиллятов позволит получать в будущем необходимые количества товарных нефтепродуктов. 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. Одним из перспективных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является метод окислительного обессеривания [12-17]. 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. Одним из перспективных направлений является комбинирование предварительной окислительной обработки сырья с последующим термическим воздействием, что, позволит эффективно разрушать полиароматические сернистые соединения тяжелого углеводородного сырья с получением допол-

нительных 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 [18-21]. Целью работы является установление термической стабильности серосодержащих соединений высокосернистого вакуумного газойля в различных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был выбран вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ с содержанием общей серы 2,02 % масс. и температурой начала кипения 201 °С. Его основные характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика вакуумного газойля
Table 1. Characteristics of vacuum gas oil

Содержание, % мас.							
Элементный состав			Вещественный состав			Фракционный состав, °С	
С	Н	S	Масла (S в маслах)	Смолы (S в смолах)	Асфальтены	200-360	>360
82,62	11,80	2,02	91,3 (1,68)	8,6 (0,34)	0,1	18,5	81,5

Окисление вакуумного газойля смесью, содержащей перекись водорода (36 % масс., х.ч.) и муравьиную кислоту (85 % масс., х.ч.), проводили при комнатной температуре, мольном соотношении H₂O₂:HCOOH 3:4 и скорости перемешивания (верхнеприводная мешалка) смеси газойль/окислитель 2500 об/мин. Мольное соотношение S:H₂O₂ = 1:5, продолжительность окисления составила 90 мин (ранее установленные оптимальные условия окисления) [22]. Образовавшуюся водную фазу удаляли декантацией.

Термический крекинг исходного и окисленного вакуумного газойля (ВГ и ОВГ соответственно) проводили в реакторах-автоклавах в воздушной среде при температуре 450 °С и различной продолжительностью процесса (30, 60, 90, 120, 150 мин). Выбор условий основан на литературных данных о температурах разложения окисленных производных серосодержащих и ароматических соединений [18, 21]. Материальный баланс рассчитывали следующим образом: определяли массу реактора без образца и с образцом, подготовленным для термического крекинга. Выход газообразных продуктов крекинга соответствовал потере массы реактора с образцом после дегазации. После удаления жидких продуктов (ЖП) реактор промывали хлороформом (х.ч.) и взвешивали. Кокс, образующийся в про-

цессе термического крекинга, остается в реакторах-автоклавах. Полученная разница между массой реактора до и после эксперимента соответствует массе кокса.

Массу измеряли на аналитических весах AND HR-200 (Япония) 1-го класса точности с дискретностью 0,1 мг.

Вещественный состав исходного газойля и продуктов крекинга определялся по стандартной методике (ASTM D 4124).

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определялся в соответствии с ASTM D 2887-08.

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного плотномера жидкости ВИП-2МР (ГОСТ Р 50.2.075-2010, ASTM D 5002).

Содержание серы определялось методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе «Спектроскан S» (ГОСТ Р 50947-2002, ASTM D 4294-16).

Анализ сернистых соединений, содержащихся в исходном ВГ и в жидких продуктах крекинга, проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000М», оснащенном пламенно-фотометрическим детектором. Ввод проб в колонку осуществляли с помощью микрошприца. Капилляр-

ную колонку (30 м × 0,25 мм × 2,5 мкм) с неподвижной фазой CR-5 нагревали от 50 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин. В качестве газа-носителя использовали газообразный гелий со скоростью потока 10 мл/мин. Идентификация пиков тиофена (Т), бензотиофена (БТ), дибензотиофена (ДБТ) проводилась путем сравнения отношения времен удерживания индивидуальных соединений и компонентов анализируемой смеси. Группы изомеров гомологов Т, БТ и ДБТ идентифицировались путем сравнения времен удерживания пиков с приведенными в литературе [23, 24]. Количественное определение гомологов Т, БТ и ДБТ проводилось методом внутренней нормализации. Калибровка прибора при этом не требуется. Относительная погрешность анализа содержания сернистых соединений составляет менее 5%.

Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе «Vario EL Cube» при температуре 1150 °С. Принцип работы CHNS-анализатора основан на классической методике сжигания образца в кварцевой трубке в среде кислорода. Содержание кислорода оценивали по разнице между 100% и суммой элементов С, Н, N и S.

Молекулярную массу образцов измеряли методом криоскопии в нафталине (ч.д.а.) на приборе "Крион", разработанном в ИХН СО РАН.

Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на Фурье-спектрометре AVANCE AV-600 при температуре 60 °С и концентрации растворов анализируемых веществ 10 % масс., растворителем служил дейтерохлороформ (ч.д.а.), внутренним стандартом – гексаметилдисилоксан (ч.д.а.).

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге ВГ и продуктов его окисления, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе "Кристалл-5000" 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 см³/мин. Углеводороды С₁ – С₆ разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом HaeSep K (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) – 30 см³/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170 °С, скорость нагрева 5 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа ВГ и продуктов его крекинга (материальный баланс процесса, и физико-химические свойства продуктов) представлены в табл. 2. По мере увеличения продолжительности крекинга наблюдалось существенное увеличение выхода твердых (кокса) и газообразных продуктов за счет уменьшения выхода жидких продуктов. Это связано с крекингом тяжелых компонентов, таких как смолы и высококипящие компоненты масел, которые распадаются с образованием газообразных соединений (механизм: смолы → масла → газ). Выходы твердых продуктов: асфальтенов и кокса оставались незначительными.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга показал, что выход дизельной фракции увеличился двукратно (с 18,5% до 37,2%), а выход бензиновой фракции вырос на 21% (с 0% до 21,23 % масс.). Эти изменения также объясняются реакциями крекинга тяжелых фракций.

Несмотря на значительные изменения фракционного состава, содержание серы в жидких продуктах изменилось незначительно (снижение на 15% отн.). Это может быть связано как с образованием низкомолекулярных сернистых соединений, входящих в состав новообразованных дистиллятных фракций, так и с неполным удалением серы посредством реакций газообразования (с образованием летучих сернистых соединений – сероводорода, низших меркаптанов) и конденсации термически неустойчивых молекул смол и асфальтенов в твердые продукты.

Таблица 2

Материальный баланс и свойства продуктов крекинга ВГ
Table 2. Material balance and properties of vacuum gas oil cracking products

Продолж. крекинга, мин	Состав продуктов, % мас.					Содержание, % мас.			Плотность, г/см ³
	газ	Вещественный состав ЖП			кокс	нк-200	200-360	S	
		асф.	масла	смолы					
ВГ	0	0,10	91,30	8,60	0	0	18,50	2,02	н.о.
30	0,49	0,03	92,24	7,24	0	3,28	16,41	1,88	0,9135
60	1,58	0,09	92,58	5,72	0,03	6,30	22,92	1,86	0,9071
90	4,14	0,16	90,35	5,33	0,05	10,19	30,47	1,78	0,8985
120	5,58	0,17	89,75	4,42	0,08	15,05	35,36	1,77	0,9011
150	8,76	0,51	84,43	6,18	0,12	21,23	37,2	1,71	0,8844

Таблица 3

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

Соединение	Содержание сернистого соединения, % мас.				
	30	60	90	120	150
Тиофен (Т)	0,0307	0,0496	0,0649	0,0742	0,0574
$\sum C_1$ -Т	0,2147	0,3097	0,5238	0,5313	0,5422
$\sum C_2$ -Т	0,1633	0,2692	0,4309	0,5312	0,6043
$\sum C_3$ -Т	0,0872	0,1711	0,3163	0,3546	0,3680
$\sum C_4$ -Т	0,0715	0,1268	0,1920	0,1943	0,1282
\sum гомологов Т	0,5674	0,9264	1,5278	1,6855	1,7001
Бензотиофен (БТ)	0,0060	0,0087	0,0160	0,0163	0,0752
$\sum C_1$ -БТ	0,0635	0,1076	0,2072	0,2155	0,8152
$\sum C_2$ -БТ	0,2733	0,5320	0,8404	0,8414	1,8809
$\sum C_3$ -БТ	0,6075	1,0267	1,3638	1,4132	1,4267
$\sum C_{4-5}$ -БТ	0,9212	1,3446	1,3934	1,4689	0,9762
\sum гомологов БТ	1,8715	3,0196	3,8207	3,9552	5,1742
Дибензотиофен (ДБТ)	0,1088	0,1030	0,0951	0,0874	0,0787
$\sum C_1$ -ДБТ	0,9835	0,7994	0,6611	0,5271	0,3407
$\sum C_2$ -ДБТ	1,9988	1,1582	0,6175	0,5923	0,3040
$\sum C_{3-4}$ -ДБТ	2,9823	1,2461	0,5622	0,5403	0,2418
\sum гомологов ДБТ	6,0734	3,3066	1,9358	1,7470	0,9652

Таблица 4

Состав газообразных продуктов крекинга
 Table 4. Composition of gaseous of cracking products

Продолжительность, мин	Содержание в газе с учетом выхода, % масс.				Выход газа, % масс.
	H ₂	CO+CO ₂	$\sum C_1$ -C ₂	$\sum C_3$ -C ₆	
30	0,002	0,272	0,136	0,080	0,49
60	0,000	0,231	1,076	0,273	1,58
90	0,000	0,378	3,068	0,694	4,14
120	0,002	0,615	4,010	0,953	5,58
150	0,015	0,541	6,185	2,019	8,76

Снижение плотности жидких продуктов объясняется двумя факторами: образованием легких компонентов дистиллятных фракций, которые обладают меньшей плотностью, чем исходное сырье; конденсацией смолисто-асфальтеновых веществ, которые имеют наибольшую плотность, в кокс.

Для установления термической стабильности серосодержащих компонентов вакуумного газойля был проведен расчет содержания производных тиофена (табл. 3) в составе жидких продуктов крекинга. Используя метод газо-жидкостной хроматографии, совмещенный с сероселективным детектором (ПФД), было продемонстрировано, что в исходном вакуумном газойле отсутствуют гомологи тиофена (Т), бензотиофена (БТ), в небольшом количестве присутствуют ДБТ и C₁-ДБТ.

Установлено, что с увеличением продолжительности крекинга содержание различных групп сернистых соединений меняется разнонаправленно. Суммарное содержание тиофена и его гомологов увеличивается вследствие протекания процессов

образования компонентов бензиновых фракций. При этом содержание гомологов C₄-Т начинает снижаться после 120 мин крекинга, вероятно, вследствие деструкции алкильных заместителей с образованием низших гомологов Т. Суммарное содержание бензотиофена и его гомологов также увеличивается, вследствие протекания процессов образования компонентов дизельных фракций. При этом содержание гомологов C₄-БТ начинает снижаться после 120 мин крекинга, вероятно, вследствие деструкции алкильных заместителей с образованием низших гомологов БТ. Количество ДБТ и его гомологов, напротив, снижается с увеличением продолжительности крекинга. Причем с увеличением количества и размеров алкильных заместителей в молекуле ДБТ скорость их термической деструкции увеличивается: так, содержание ДБТ в интервале 30-150 мин крекинга снизилось на 28 % отн., C₁-ДБТ – практически в 3 раза, C₂-ДБТ – в 6,5 раз, C₃₋₄-ДБТ – уже в 12 раз.

Выход газообразных продуктов крекинга ВГ (табл. 4) увеличивается с увеличением продолжительности крекинга. Несмотря на незначительное абсолютное содержание водорода в газообразных продуктах, относительное увеличение его количества с увеличением продолжительности процесса составляет 7,5 раз.

Количество оксидов углерода проходит максимум при продолжительности крекинга 120 мин и затем снижается, что может свидетельствовать о протекании вторичных реакций взаимодействия СО и СО₂ с продуктами крекинга газойля. Выход газов С₃₊ демонстрирует линейное увеличение с ростом продолжительности процесса. После 60 мин крекинга значительно возрастает доля углеводородов С₁–С₂ в составе газообразных продуктов, что объясняется частичной деструкцией компонентов новообразованных дистиллятных фракций. Этот факт подтверждает возрастающую роль вторичных реакций в общем балансе продуктов крекинга.

Количество углерода в асфальтенах ВГ с увеличением продолжительности процесса возрастает (табл. 5), содержание водорода снижается, что свидетельствует как о протекании процессов ароматизации, так и деструкции алифатических фрагментов молекул асфальтенов с образованием газообразных продуктов и компонентов дистиллятных фракций. Содержание азота остается относительно постоянным в течение крекинга. Азот в основном присутствует в виде структурных фрагментов, являющихся производными пиридина и хинолина, которые не претерпевают значительных изменений во время крекинга. Содержание кислорода незначительно снижается с увеличением продолжительности крекинга, обычно в асфальтенах он присутствует в виде производных фурана, а также гидроксильных и карбонильных функциональных групп, которые способны реагировать с другими молекулами во время крекинга. Количество серы уменьшается всего лишь на 0,2%, что свидетельствует о термической стабильности структурных фрагментов молекул асфальтенов, содержащих атом серы –

вероятно это сероароматические структуры тиофенового ряда.

По результатам ПМР анализа смол и асфальтенов были выделены следующие закономерности (табл. 6): вследствие циклизации, последующего дегидрирования и ароматизации происходит образование большего количества сконденсированных ароматических фрагментов, что демонстрирует увеличение площади сигнала ароматических протонов. Увеличивается количество Н_α, т.к. это значение напрямую зависит от разветвленности ароматической системы (чем больше ароматических циклов, тем больше у него заместителей). Количество Н_β и Н_γ уменьшается. Н_β характеризует разветвленность алифатической структуры, а Н_γ – длину алифатических заместителей. При термической обработке нафтеновые и алифатические фрагменты разрушаются, что приводит к уменьшению доли протонов в этих фрагментах. Сравнивая структуру смол и асфальтенов, можно сделать вывод, что молекулы асфальтенов, выделенных из одного объекта, крупнее, более ароматизированные, зачастую имеют большее количество заместителей.

Молекулярная масса смол ВГ (табл. 7) уменьшается по мере увеличения продолжительности крекинга вследствие деструкции части алифатических и нафтеновых фрагментов молекул.

Таблица 5

Элементный состав асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга
Table 5. Elemental composition of asphaltenes isolated from liquid cracking products

Продолжительность крекинга, мин	Содержание, % отн.				
	С	Н	N	S	O
ВГ					
120	81,33	7,75	1,15	3,20	6,57
150	84,24	5,88	0,93	3,00	5,95
ОВГ					
90	84,53	6,81	0,80	2,38	5,48
120	84,07	5,95	0,72	2,13	7,13
150	87,15	6,41	0,60	1,84	4,00

Таблица 6

Распределение протонов в молекулах смол и асфальтенов
Table 6. Distribution of protons in resin and asphaltene molecules

Содерж., % отн.	Смолы				Асфальтены					
	Продолжительность, мин									
	30	60	30	60	30	60	30	60		
Н _{аром.}	7,6	10,5	11,2	10,7	18,8	22,2	22,3	22,7	18,3	33,2
Н _α	22,7	26,1	26,1	25,9	33,5	23,7	27,2	26,8	22,8	27,6
Н _β	50,7	46,0	46,4	47,2	34,6	39,3	38,8	42,6	45,9	31,2
Н _γ	19,0	17,4	16,3	16,2	13,1	14,8	11,7	7,9	13,0	8,0

Таблица 7

Молекулярная масса смол и асфальтенов
Table 7. Molecular weight of resins and asphaltenes

Продолжительность крекинга, мин	Мол. масса, а.е.м.	
	смолы	асфальтены
ВГ		
30	520	н.о.
150	385	н.о.
ОВГ		
90	416	764
150	311	680

Предварительное окисление вакуумного газойля, как и предполагалось, снижает термическую стабильность его компонентов. Исследования (табл. 8) показывают схожие закономерности увеличения выхода твердых и газообразных компонентов как в случае крекинга ВГ, так и ОВГ. Выход газов увеличивается на 30 % отн., в то время как количество кокса возрастает в 10 раз по сравнению с крекингом ВГ. Кроме того, при крекинге ОВГ наблюдается значительное увеличение содержания асфальтенов в составе жидких продуктов крекинга по мере увеличения продолжительности

процесса. Выход асфальтенов существенно превышает показатели, полученные при крекинге ВГ. Количество смол в составе жидких продуктов снижается до продолжительности процесса 120 мин с последующим увеличением, вероятно вследствие увеличения доли реакций конденсации в общем балансе протекающих реакций. Содержание масел проходит через максимум при продолжительности процесса 60 мин и далее снижается вследствие интенсификации реакций крекинга по маршруту масла → газ.

Содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается значительно больше, чем при крекинге ВГ – в 3,4 раза. Изменения материального баланса процесса свидетельствуют об удалении серы вместе с коксом и газообразными продуктами. Полученный результат подтверждает предположение о том, что предварительное окисление влияет на термическую стабильность СС газойля, приводя к ее снижению, вследствие чего продукты окисления сернистых соединений крекируются в первую очередь. Суммарный выход новообразованных дистиллятных фракций составил 44 % мас.

Таблица 8

Материальный баланс и свойства продуктов крекинга ОВГ
Table 8. Material balance and properties of oxidized vacuum gas oil cracking products

Продолж. крекинга, мин	Состав продуктов, % мас.					Содержание, % мас.			Плотность, г/см ³
	газ	Вещественный состав ЖП			кокс	нк-200	200-360	S	
		асф.	масла	смолы					
ОВГ	0	0,49	74,7	24,81	0	0,0	18,50	2,02	н.о.
30	3,14	0,95	79,03	16,88	0	5,09	22,86	1,25	0,9216
60	5,64	1,41	82,43	10,22	0,30	10,50	33,86	0,84	0,9089
90	8,85	2,05	79,61	8,92	0,57	16,24	35,15	0,82	0,9070
120	10,30	2,08	79,05	7,07	1,50	21,02	37,07	0,72	0,8960
150	12,73	2,21	75,79	7,80	1,47	22,99	40,19	0,60	0,8934

В процессе крекинга окисленного вакуумного газойля гомологи (табл. 9) Т и С₁-Т накапливаются до продолжительности 120 мин, и далее их содержание снижается. Содержание производных С₃-Т и С₄-Т проходит через максимум при 90 мин крекинга. Содержание гомологов С₂-Т уже при 30 мин крекинга достаточно высокое и снижается до продолжительности 90 мин. Увеличение продолжительности процесса приводит к увеличению их содержания в составе продуктов, вероятно вследствие интенсификации вторичных процессов. БТ и его гомологи накапливаются в течение первых 90 мин крекинга ОВГ и далее их концентрация снижается. Содержание ДБТ, его С₁- и С₂-производных также проходит через максимум при 90 мин крекинга. С₃₋₄-ДБТ образуются в интервале 0-30 мин

процесса, после чего отмечается только их деструкция. Суммарное количество гомологов Т, БТ и ДБТ в составе жидких продуктов уменьшилось практически в 3 раза, относительно прошлого эксперимента. Такое уменьшение можно объяснить тем, что повышение полярности окисленных форм серосодержащих соединений типа Т, БТ и ДБТ, привело к уменьшению их термической стабильности и, как следствие, увеличению глубины деструкции сложных сероароматических структур. Также за счет изменения полярности процессы конденсации сернистых соединений в твердые продукты крекинга и образования сернистых газов стали более вероятны, что подтверждается результатами материального баланса.

Таблица 9

Содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга
Table 9. Sulfur compounds content in liquid cracking products

Соединение	Содержание сернистого соединения, % мас.				
	30	60	90	120	150
Тиофен (Т)	0,0801	0,1260	0,1922	0,2179	0,0583
$\sum C_1$ -Т	0,0766	0,1087	0,2119	0,4009	0,3602
$\sum C_2$ -Т	0,2958	0,2538	0,0823	0,3910	0,3983
$\sum C_3$ -Т	0,1949	0,2418	0,3469	0,2910	0,2465
$\sum C_4$ -Т	0,1593	0,1842	0,2599	0,1680	0,1177
\sum гомологов Т	0,8065	0,9144	1,0931	1,4687	1,1809
Бензотиофен (БТ)	0,0075	0,0105	0,0272	0,0105	0,0013
$\sum C_1$ -БТ	0,0444	0,0837	0,2054	0,0893	0,0527
$\sum C_2$ -БТ	0,1033	0,2369	0,4658	0,3655	0,2562
$\sum C_3$ -БТ	0,0990	0,2387	0,4433	0,1932	0,1436
$\sum C_{4-5}$ -БТ	0,0790	0,3373	0,5415	0,1710	0,1166
\sum гомологов БТ	0,3332	0,9071	1,6831	0,8294	0,5703
Дибензотиофен (ДБТ)	0,0144	0,0288	0,0546	0,0449	0,0385
$\sum C_1$ -ДБТ	0,0569	0,0903	0,1324	0,1188	0,1095
$\sum C_2$ -ДБТ	0,0822	0,0868	0,0914	0,0782	0,0709
$\sum C_{3-4}$ -ДБТ	0,0939	0,0883	0,0685	0,0461	0,0283
\sum гомологов ДБТ	0,2474	0,2942	0,3470	0,2879	0,2472
плотность, г/мл	0,9216	0,9089	0,9070	0,8960	0,8934

Таблица 10

Состав газообразных продуктов крекинга
Table 10. Composition of gaseous of cracking products

Продолж., мин	Содержание в газе с учетом выхода				Выход газа, % мас.
	H ₂	CO+CO ₂	$\sum C_1$ -C ₂	$\sum C_3$ -C ₆	
30	0,002	1,355	0,748	1,035	3,14
60	0,022	1,657	2,408	1,553	5,64
90	0,031	1,799	4,424	2,596	8,85
120	0,010	2,140	5,352	2,797	10,30
150	0,024	2,407	6,436	3,863	12,73

Результаты анализа газообразных продуктов крекинга ОВГ представлены в табл. 10. Установлена прямая зависимость увеличения выхода газа от продолжительности крекинга. Образование водорода при термическом крекинге ОВГ существенно выше, чем при термообработке ВГ. Содержание газов CO+CO₂ превышает содержание в продуктах крекинга ВГ в 4-7 раз при аналогичных условиях, что вероятно связано с протеканием реакций декарбоксилирования в процессе термической деструкции продуктов окисления углеводородов и сернистых соединений.

Содержание газов $\sum C_1$ -C₂ линейно возрастает с увеличением длительности крекинга. Доля углеводородов C₃₊ в составе газообразных продуктов значительно выше, чем при крекинге ВГ, что может свидетельствовать об интенсивных вторичных реакциях новообразования низкомолекулярных соединений. Таким образом, высокотемператур-

ные превращения из сложных структур в более простые проходят с большей полнотой в этих условиях.

Результаты элементного состава асфальтенов, выделенных их жидких продуктов крекинга ОВГ, представлены в табл. 5. При термической обработке происходит расщепление сложных углеводородов с образованием более легких фракций и кокса (науглероженные отложения). Продолжительная термическая обработка вызывает отщепление водорода от углеводородов, что приводит к образованию более ненасыщенных соединений с высоким содержанием углерода. Серы удаляется в 2,7 раз больше, чем при крекинге ВГ, что также доказывает эффективность окислительного обессеривания. Безусловно, процесс окисления приводит к повышению количества кислородсодержащих соединений в составе продуктов крекинга вследствие образования окисленных соединений. Содержание азота снижается на 25 % отн. при увеличении

продолжительности крекинга, вероятно вследствие более интенсивного, по сравнению с крекингом ВГ, протекания реакций конденсации асфальтенов в кокс.

Результаты обработки ПМР-спектров смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга ОВГ, представлены в табл. 11. Увеличение продолжительности термической обработки

приводит к росту доли ароматических протонов в составе молекул смол и асфальтенов, что в совокупности с увеличением H_{α} свидетельствует о протекании процессов ароматизации части нефтеных структур. Снижение количества протонов в H_{β} и H_{γ} положениях может свидетельствовать о частичной деструкции алифатических фрагментов молекул.

Таблица 11

Распределение протонов в молекулах смол и асфальтенов
Table 11. Distribution of protons in resin and asphaltene molecules

Содерж., % отн.	Смолы					Асфальтены				
	Продолжительность, мин									
	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
$H_{аром.}$	8,6	14,4	15,6	22,4	24,8	22,5	27,6	23,1	32,7	30,9
H_{α}	20,6	26,1	27,9	33,2	34,5	29,2	29,8	23,8	28,8	29,3
H_{β}	53,4	45,1	43,3	31,4	29,5	36,4	32,9	40,4	28,4	28,7
H_{γ}	17,4	14,4	13,2	13,0	11,2	11,9	9,7	12,7	10,1	11,1

Установлено, что увеличение продолжительности термической обработки ОВГ приводит к уменьшению молекулярной массы смол и асфальтенов (табл. 7) и, как следствие, среднего размера их молекул. Известно, что под действием высокой температуры молекулы смол и асфальтенов способны элиминировать структурные блоки. Термическая обработка приводит к образованию ароматических колец и ненасыщенных связей, что также снижает их молекулярную массу. Кроме этого, в процессе крекинга протекает фрагментация молекул смол и асфальтенов, что приводит к образованию молекул с меньшей молекулярной массой. Смолы и асфальтены могут реагировать с другими соединениями, присутствующими в вакуумном газойле, например, с компонентами масел. Эти реакции также могут привести к образованию более низкомолекулярных продуктов, снижая молекулярную массу исходных смол и асфальтенов. В результате этих процессов образуются соединения, входящие в состав образующихся дистиллятных фракций.

ВЫВОДЫ

Установлено, что увеличение продолжительности термической обработки высокосернистого вакуумного газойля приводит к увеличению выхода газа и коксообразных продуктов, дистиллятных фракций – на 40 % масс., также наблюдается незначительное снижение содержания серы (на 15 % отн.) относительно исходного значения несмотря на то, что крекинг протекает достаточно

интенсивно. Образуются производные Т, БТ и ДБТ, что ухудшает качество получаемых дистиллятных фракций.

Предварительное окисление вакуумного газойля приводит к значительному увеличению глубины крекинга его компонентов, возрастает выход газа и твердых продуктов крекинга, но выход дистиллятов увеличивается всего на 5 % масс. в сравнении с составом продуктов крекинга ИВГ. При этом удается добиться снижения содержания серы в составе жидких продуктов до 0,6 % масс. (в 3,5 раза от исходного, 71 % отн.). Учитывая высокие выходы газов и кокса, можно предположить, что сера удаляется в составе этих продуктов.

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 of 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. **Nour Shafik El-Gendy.** Handbook of refinery desulfurization. *CRC Press*. 2016. P. 476. DOI: 10.1201/b19102.
3. **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.
4. **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.
5. **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. 149–165. DOI: 10.1080/17415993.2018.1548620.
6. **Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Сергеев Н.С.** Влияние количества асфальтенов на выход продуктов термического и каталитического крекинга тяжелой нефти Кармального месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 76-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.6t.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G.** Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.
16. **Boshagh F., Rahmani M., Rostami Kh., Yousefifar M.** Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of

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. **Nour Shafik El-Gendy.** Handbook of refinery desulfurization. *CRC Press*. 2016. P. 476. DOI: 10.1201/b19102.
3. **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
4. **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.
5. **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. 149–165. DOI: 10.1080/17415993.2018.1548620.
6. **Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh., Sergeyev N.S.** The effect of asphaltene quantity on thermal and catalytic cracking product yield of heavy oil from Karmalskoye field. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 76-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.6t.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G.** Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 62. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.014.

- liquid fuels: A critical review. *Energy Fuels*. 2022. V. 36. P. 98–132. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03396.
17. **Rajendra A., Cui T.Y., Fan H.X., Yang Zh.F., Feng J., Li W.** A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 2246–2285. DOI: 10.1039/c9ta12555h.
 18. **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.
 19. **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.
 20. **Weh R., Klerk A.** Thermochemistry of Sulfones Relevant to Oxidative Desulfurization. *Energy Fuel*. 2017. V. 31. N 6. P. 6607–6614. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00585.
 21. **Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Сviridenko Ю.А., Мержигот 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.
 22. **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.
 23. **Yang Ch., Faragher R., Yang Z., Hollebone B., Fieldhouse B., Lambert P., Beaulac V.** Characterization of chemical fingerprints of ultralow sulfur fuel oils using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*. 2023. V. 343. P. 127948. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127948.
 24. **Miki Y., Toba M., Yoshimura Y.** Analysis of sulfur compounds in straight-run naphtha and FCC gasoline. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2008. V. 51. P. 255–233. DOI: 10.1627/jpi.51.225.
 16. **Boshagh F., Rahmani M., Rostami Kh., Yousefifar M.** Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: A critical review. *Energy Fuels*. 2022. V. 36. P. 98–132. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03396.
 17. **Rajendra A., Cui T.Y., Fan H.X., Yang Zh.F., Feng J., Li W.** A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 2246–2285. DOI: 10.1039/c9ta12555h.
 18. **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.
 19. **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.
 20. **Weh R., Klerk A.** Thermochemistry of Sulfones Relevant to Oxidative Desulfurization. *Energy Fuel*. 2017. V. 31. N 6. P. 6607–6614. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00585.
 21. **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.
 22. **Iovik Yu.A., Krivtsov E.B., Golovko A.K.** Characteristics of oxidative desulfurization of vacuum gas oil. *Izv. Tomsk Polytekh. Univ. Inzh. Geores.* 2018. V.329. P. 52–60 (in Russian). DOI: 10.18799/24131830/2018/11/209.
 23. **Yang Ch., Faragher R., Yang Z., Hollebone B., Fieldhouse B., Lambert P., Beaulac V.** Characterization of chemical fingerprints of ultralow sulfur fuel oils using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*. 2023. V. 343. P. 127948. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127948.
 24. **Miki Y., Toba M., Yoshimura Y.** Analysis of sulfur compounds in straight-run naphtha and FCC gasoline. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2008. V. 51. P. 255–233. DOI: 10.1627/jpi.51.225.

Поступила в редакцию 02.12.2024

Принята к опубликованию 27.03.2025

Received 02.12.2024

Accepted 27.03.2025