

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СТИРОЛА НА КИНЕТИКУ КРЕКИНГА КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА

© 2020 г. Е. Б. Кривцов<sup>1</sup>\*, А. В. Гончаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН,  
Томск, 634055 Россия

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

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

В связи со снижением запасов легких нефтей становится все более перспективным вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья (битумы, мазуты, гудроны). Для переработки такого сырья необходима разработка новых методов деструкции высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), которые позволяют эффективно получать дистиллятные фракции, а также снизить образование твердого продукта (кокс). В работе представлены результаты крекинга высокосернистого гудрона при температурах 400–500°C и различной продолжительности процесса, установлены оптимальные условия крекинга, при которых наблюдается увеличение выхода светлых фракций и снижение количества серосодержащих компонентов в жидких продуктах. Показаны изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества радикалообразующей добавки (стирол). С использованием кинетической модели процесса крекинга оценены изменения констант скоростей реакций термических превращений компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ в различных условиях.

DOI: 10.31857/S0028242120030119

### ВВЕДЕНИЕ

Снижение запасов маловязких, так называемых “легких”, нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, обуславливает необходимость глубокой переработки не только нефтяных остатков (мазуты, гудроны), но и нетрадиционных источников углеводородов, таких как природные битумы, тяжелые высоковязкие нефти, запасы которых значительно превышают запасы легких нефтей [1–4]. Однако возникает ряд проблем, связанных с их переработкой, одной из которых является высокое содержание высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомных компонентов, присутствующих в исходном сырье [5, 6]. Переработка тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием металлов, асфальтенов [7–9] и гетероатомов [10] осложняется процессами образования большого количества твердого продукта (кокса), отравлением катализатора перечисленными компонентами, что приводит к необратимой дезактивации дорогостоящих каталитических систем [11–14]. Для подавления коксообразования могут быть выбраны процессы с высоким расходом водорода, однако реализация такой схемы переработки тяжелого сырья обычно требует высоких капита-

ловложений [15]. Относительно простым способом переработки тяжелого углеводородного сырья, является термический крекинг в присутствии радикалообразующих добавок различной природы (стирол, ди-*трет*-бутил пероксид, бензоил пероксид) [16–19], что позволяет увеличить выход топливных фракций и вакуумных дистиллятов. Известно [20], что в процессе термического крекинга углеводородного сырья могут протекать реакции конденсации компонентов по маршруту: мальтены → асфальтены → кокс.

Способность радикалообразующих добавок генерировать свободные радикалы при невысоких температурах облегчает инициирование радикально-цепных реакций крекинга углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Таким образом, применение радикалообразующих добавок позволяет увеличить глубину переработки тяжелого углеводородного сырья с одновременным повышением выходов дистиллятных фракций (бензиновая, дизельная). Целью работы являлось исследование влияния радикалообразующих добавок на кинетические параметры процесса крекинга высокосернистых гудронов.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики объекта исследования

Элементный состав, мас. %					Н/С	Вещественный состав, мас. %			$T_{нк}$ , °С	Фракционный состав, мас. %		
С	Н	S	N	O		масла	смолы	асфальтены		200–360	360–500	>500
82.28	10.73	3.04	0.19	3.76	1.56	60.7	33.6	5.7	343.0	1.4	77.9	20.7

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объект исследования*

Объектом исследования являлся высокосернистый гудрон Новокуйбышевского НПЗ. Основные физико-химические характеристики представлены в табл. 1. В состав гудрона входит большое количество смол – 33.6 мас. % и асфальтенов – 5.7 мас. %. Содержание серы составляет 3.04 мас. %, что характеризует его как неподходящее сырье для получения дистиллятных фракций. Низкое атомное отношение Н/С гудрона (1.56) свидетельствует о высоком содержании ароматических компонентов в его составе.

### *Термическая обработка*

Термический крекинг проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup> при температурах 400, 450 и 500°С и различной продолжительности опыта – от 30 до 120 мин. Масса навески гудрона составляла 7 г. При проведении эксперимента фиксировали массу пустого реактора и массу реактора с навеской образца. Выход газа определяли по уменьшению массы реактора с образцом после удаления газообразного продукта. Затем реактор промывали трихлорметаном и взвешивали. Разница между массой реактора до и после эксперимента, полученная после взвешивания, определялась как кокс.

Учитывая состав сырья и результаты проведенных ранее исследований [19, 21], для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов в качестве радикал-образующей добавки был выбран стирол (Sigma-Aldrich, CAS number 100-42-5, концентрация 99.9 мас. %, стабилизатор – 4-*трет*-бутилкатехол). Отличительная особенность стирола – способность к образованию бирадикалов при повышенных температурах – более 350°С [18]. Таким образом, выбранная добавка начинает генерировать бирадикалы при температуре выше начала кипения гудрона, что позволяет инициировать реакции крекинга наиболее эффективно. Количество добавки составляло от 1 до 9 мас. % от массы объекта исследования.

### *Определение вещественного состава*

Вещественный состав исходного сырья и продуктов крекинга устанавливали по стандартной

методике. Сначала определял содержание асфальтенов в образце “холодным” методом Гольде. Затем содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом: наносили анализируемый образец на активированный силикагель АСК, после чего смесь помещали в экстрактор Сокслета с последовательным элюированием компонентов: масла – *n*-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в отношении 1 : 1 (СТО 1246-2011).

### *Определение фракционного состава*

Определение фракционного состава гудрона и жидких продуктов крекинга в различных условиях осуществляли по данным термогравиметрического анализа, который проводили в воздушной среде на дериватографе Q-1000, фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 1000°С со скоростью нагрева 10 град/мин.

### *Определение содержания серы*

Содержание серы определяли на приборе “Спектроскан SL” по ГОСТ Р 51947-2002 (метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии).

Расчет констант скоростей реакции был проведен на основании описанного ранее формализованного механизма превращений компонентов углеводородного сырья [5, 22]. Известно, что при крекинге тяжелого углеводородного сырья протекает большое количество параллельно идущих, радикально-цепных реакций распада и конденсации его компонентов [15, 23–25]. Используемая в работе схема (рис. 1) учитывает основные направления трансформации компонентов гудрона и включает реакции, приводящие к образованию основных продуктов крекинга – газ, жидкие продукты (совокупность масел, смол и асфальтенов), кокс.

Формализованная схема крекинга описывается достаточно простой совокупностью кинетических уравнений [21]:

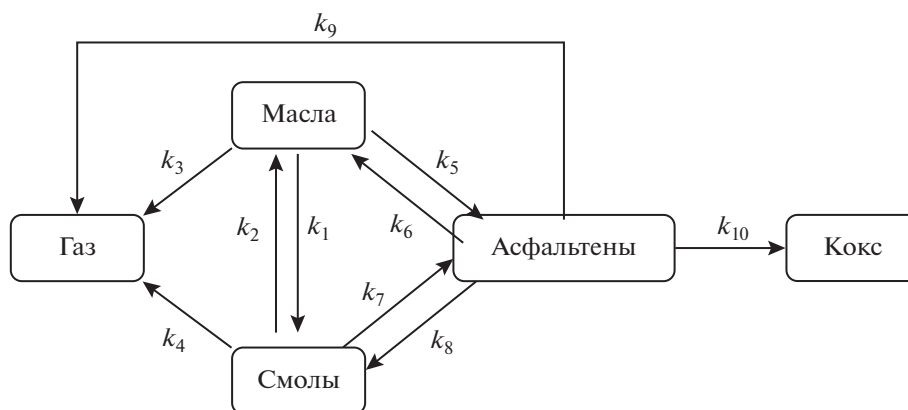


Рис 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

$$\frac{dC_{\text{газ}}}{dt} = k_3 C_{\text{масла}} + k_4 C_{\text{смолы}} + k_9 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{масла}}}{dt} = -k_1 C_{\text{масла}} + k_2 C_{\text{смолы}} - k_3 C_{\text{масла}} - k_5 C_{\text{масла}} + k_6 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{смолы}}}{dt} = k_1 C_{\text{масла}} - k_2 C_{\text{смолы}} - k_4 C_{\text{смолы}} - k_7 C_{\text{смолы}} + k_8 C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{асфальтены}}}{dt} = k_5 C_{\text{масла}} - k_6 C_{\text{асфальтены}} + k_7 C_{\text{смолы}} - k_8 C_{\text{асфальтены}} - k_9 C_{\text{асфальтены}} - k_{10} C_{\text{асфальтены}},$$

$$\frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = k_{10} C_{\text{асфальтены}}.$$

Константы  $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8$  и  $k_9$  характеризуют скорости реакций собственно крекинга компонентов гудрона (масел, смол и асфальтенов), приводящих к накоплению в составе продуктов соединений с меньшей молекулярной массой, а константы  $k_1, k_5, k_7, k_{10}$  – скорости реакций конденсации, приводящие в конечном итоге к образованию кокса. На основании полученных экспериментальных данных расчет констант скоростей реакций при различных температурах проводил методом прямого поиска.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения термической стабильности компонентов гудрона при температурах 400, 450 и 500°C представлены в табл. 2. При температуре процесса 400°C (продолжительность 30–60 мин) количественное изменение компонентов незначительное. Преимущественно протекают процессы конденсации по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс. Процессы накопления смолисто-асфальтеновых компонентов продолжаются при увеличении температуры крекинга до 450°C (60 мин). Незначительно повыша-

ется выход газообразных продуктов. При дальнейшем увеличении продолжительности крекинга (90–120 мин) начинают преобладать реакции деструкции новообразованных смол с образованием масел и газа, конденсации асфальтенов в кокс.

Наличие максимума в содержании смол свидетельствует о том, что данные компоненты являются промежуточными продуктами в процессе термообработки. Известно, что смолы являются термически неустойчивыми соединениями, склонными как к реакциям крекинга, так и конденсации в асфальтены. В продуктах термического крекинга в большинстве случаев наблюдается увеличение содержания асфальтенов, вследствие их образования из компонентов смол и масел.

Повышение температуры крекинга до 500°C приводит к значительному ухудшению состава продуктов: увеличивается газо- и коксообразование, выход целевых продуктов не превышает половины от исходного количества гудрона. Вероятно, в этих условиях происходит значительное увеличение скорости конденсации асфальтенов в кокс согласно схеме, представленной на рис. 2.

Установлено, что при увеличении температуры крекинга гудрона снижается температура начала кипения жидких продуктов, содержание фракции НК–200°C увеличивается, вероятно, вследствие крекинга компонентов масел, содержание фракции >360°C снижается. Наибольшее содержание фракции 200–360°C в жидких продуктах крекинга гудрона достигается при температуре 450°C и продолжительности 60 мин. Увеличение температуры (500°C) и продолжительности (до 90 мин) крекинга приводит к постепенному снижению выхода дизельной фракции. Вероятно, в этих условиях начинают крекироваться компоненты дизельной фракции с образованием низкомолекулярных продуктов, что обуславливает увеличение содержания бензиновой фракции в жидких продуктах крекинга.

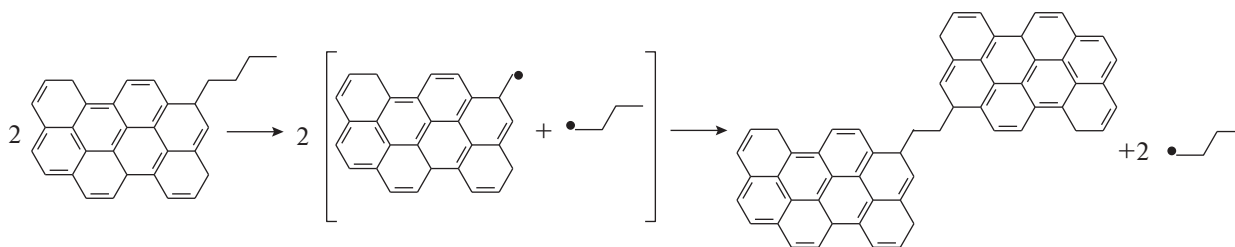
**Таблица 2.** Состав продуктов крекинга гудрона

Условия крекинга	$T_{НК}, ^\circ\text{C}$	Фракционный состав $^\circ\text{C}$ , мас. %			Состав продуктов, мас. %				
		<200	200–360	>360	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
Гудрон исх.	343.0	0	1.4	98.6	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0
400 $^\circ\text{C}$ , 60 мин	267.0	0.0	6.2	91.5	0.9	56.2	33.7	7.8	1.4
450 $^\circ\text{C}$ , 60 мин	113.8	6.9	25.4	64.2	2.1	42.8	44.6	9.1	1.4
450 $^\circ\text{C}$ , 90 мин	102.0	3.9	20.4	68.8	4.0	65.5	18.7	8.6	3.2
450 $^\circ\text{C}$ , 120 мин	85.2	3.3	20.1	65.5	5.8	69.2	15.2	4.8	5.0
500 $^\circ\text{C}$ , 30 мин	81.3	9.3	18.1	53.9	8.3	54.7	16.1	10.5	10.4
500 $^\circ\text{C}$ , 60 мин	79.1	10.0	17.5	44.1	13.5	46.5	13.1	12.0	14.9
500 $^\circ\text{C}$ , 90 мин	32.1	15.2	4.4	29.4	29.7	31.8	8.9	8.3	21.3

Содержание серы в компонентах исходного гудрона и продуктах крекинга в различных условиях представлено в табл. 3. В исходном гудроне большая часть серосодержащих соединений распределена между компонентами масел и смол. Увеличением продолжительности крекинга (температура 450 $^\circ\text{C}$ ) приводит к увеличению содержания серы в маслах, вероятно за счет деструкции высокомолекулярных компонентов и попадания серосодержащих фрагментов в состав масел. При увеличении температуры термической обработки гудрона (500 $^\circ\text{C}$ ) содержание серы в жидких продуктах значительно снижается. Снижение содержания серы в маслах и смолах объясняется образованием больших количеств газа и кокса, в которых накапливаются продукты термических превращений сернистых соединений гудрона. При продолжительности крекинга 90 мин наблюдается снижение содержания серы в маслах до 0.80 мас. % и смолах до 0.29 мас. % вследствие частичной трансформации сернистых соединений в компоненты газа и кокса, образование которых происходит в значительных количествах. Минимальное содержание серы в маслах в условиях крекинга 450 $^\circ\text{C}$ , 60 мин объясняется, вероятно, реакциями конденсации серосодержащих компонентов в смолы (табл. 2), что является следствием их меньшей (по сравнению с углеводородами) термической стабильности.

Анализ результатов термического крекинга гудрона при различных температурах и продолжительности и позволяет сделать вывод, что максимальное образование фракций моторных топлив (выкипающих до 360 $^\circ\text{C}$ ) с приемлемым выходом газообразных продуктов и кокса достигается при температуре 450 $^\circ\text{C}$  с продолжительностью процесса 120 мин (табл. 2). Последующие эксперименты по термообработке гудрона с добавками стирола проводились в этих условиях.

В табл. 4 представлен материальный баланс и фракционный состав продуктов крекинга гудрона с добавкой стирола. При введении 1–3 мас. % стирола инициируются реакции конденсации компонентов гудрона: уменьшается выход масел, в составе жидких продуктов крекинга гудрона накапливаются смолы и асфальтены. В присутствии 3% стирола происходит образование максимального количества смол (28.4 мас. %) и асфальтенов (9.2 мас. %). Увеличение количества добавки (5 мас. % и более) становится достаточно для изменения баланса протекающих в системе реакций конденсации и крекинга. Наблюдается глубокая деструкция смол, вследствие чего увеличивается выход масел и газообразных продуктов. Отличительной особенностью является замедление коксообразования – его количество не превышает 0.9 мас. %

**Рис. 2.** Предполагаемая схема конденсации асфальтенов в процессе крекинга гудрона.

**Таблица 3.** Содержание серы в продуктах крекинга гудрона

Условия крекинга	Содержание серы, мас. %		
	масла	смолы	асфальтены
Гудрон исх. 400°C 60 мин	1.39	1.37	0.28
	1.14	1.26	0.39
Крекинг 450°C			
60 мин	0.22	2.17	0.41
90 мин	1.78	0.66	0.41
120 мин	1.89	0.44	0.16
Крекинг 500°C			
30 мин	1.25	0.60	0.47
60 мин	1.04	0.45	0.53
90 мин	0.80	0.29	0.32
Крекинг 450°C, 120 мин с добавкой стирола			
+ 1 мас. %	1.42	0.53	0.27
+ 3 мас. %	1.49	0.83	0.43
+ 5 мас. %	1.59	0.69	0.47
+ 7 мас. %	0.94	0.61	0.40
+ 9 мас. %	0.89	0.52	0.43

**Таблица 4.** Состав продуктов крекинга гудрона (450°C, 120 мин) с добавкой стирола

Условия крекинга	$T_{НК}$ , °C	Фракционный состав (°C), мас. %			Состав продуктов, мас. %				
		<200	200–360	>360	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
Гудрон исх.	343.0	0.0	1.4	98.6	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0
Крекинг гудрона	102.0	3.3	20.4	65.5	5.8	69.2	15.2	4.8	5.0
+ стирол 1%	119.7	1.5	7.6	84.8	5.9	70.7	17.3	5.9	0.2
+ стирол 3%	118.7	4.4	15.7	75.7	3.5	58.2	28.4	9.2	0.7
+ стирол 5%	85.7	15.5	24.2	51.6	7.8	63.7	18.2	9.4	0.9
+ стирол 7%	84.1	5.2	14.0	69.7	10.4	61.9	17.9	9.1	0.7
+ стирол 9%	92.3	5.4	13.7	62.2	18.3	54.8	16.8	9.7	0.4

Установлено, что с увеличением добавки стирола приводит к снижению температуры начала кипения жидких продуктов крекинга. Максимальный выход дистиллятных фракций достигается при количестве добавки в 5 мас. %, что хорошо согласуется с результатами вещественного состава продуктов крекинга. Дальнейшее увеличение количества добавки (7–9 мас. %) приводит к снижению содержания дистиллятных фракций в составе продуктов жидких продуктов. Это объясняется интенсивным протеканием реакций крекинга в присутствии больших количеств иницирующей добавки и, как следствие, значительным газообразованием.

Содержание серы (табл. 3) в маслах продуктов крекинга гудрона со стиролом также проходит через максимум при количестве добавки в 5 мас. %

Очевидно, что это объясняется деструкцией термически менее стабильных серосодержащих фрагментов молекул смол под действием интенсивно генерирующихся в системе бирадикалов стирола. Увеличение количества добавки приводит к дальнейшему крекингу серосодержащих соединений до газообразных продуктов и снижению остаточного содержания серы в маслах.

Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ представлено в табл. 5. Из представленных данных видно, что с ростом температуры процесса скорость реакций крекинга компонентов гудрона увеличивается. При этом относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образо-

**Таблица 5.** Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ в различных условиях

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
	Константы скоростей реакций крекинга, $\text{мин}^{-1}$									
400	0.0052	0.0148	0.0002	0.0001	0.0012	0.0002	0.0001	0.0008	0.0003	0.0035
450	0.0130	0.0220	0.0005	0.0049	0.0014	0.0005	0.0079	0.0008	0.0024	0.0180
500	0.0158	0.0280	0.0009	0.0096	0.0150	0.0066	0.0088	0.0016	0.0099	0.0185
Энергия активации, $\text{кДж/моль}$										
$E_a$	47.5	27.7	66.5	203.2	110.9	166.3	199.5	29.2	152.4	72.7
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой стирола (5 мас. %, $\text{мин}^{-1}$ )										
450	0.0170	0.0360	0.0008	0.0094	0.0008	0.0003	0.0062	0.0006	0.0020	0.0057

вание газа из масел ( $k_3$ ), образование смол из асфальтенов ( $k_6$ ).

При увеличении температуры процесса от 400 до 450 $^\circ\text{C}$  происходит резкое увеличение значений констант скоростей реакций образования: асфальтенов из смол ( $k_7$ ), газа из смол ( $k_4$ ), кокса из асфальтенов ( $k_{10}$ ), деструкции масел в смолы ( $k_1$ ), газа из асфальтенов ( $k_9$ ). Дальнейшее увеличение температуры до 500 $^\circ\text{C}$  приводит к увеличению значений констант скоростей реакций образования смол из асфальтенов ( $k_8$ ), газа из смол ( $k_4$ ), асфальтенов из масел ( $k_5$ ) и кокса из асфальтенов ( $k_{10}$ ). Таким образом, можно констатировать следующие закономерности превращения масел, смол и асфальтенов гудрона в зависимости от температуры термокрекинга:

400 $^\circ\text{C}$  – скорости превращения по всем маршрутам довольно низкие, наибольшая константа скорости наблюдаются для направления смолы  $\rightarrow$  масла ( $k_2$ );

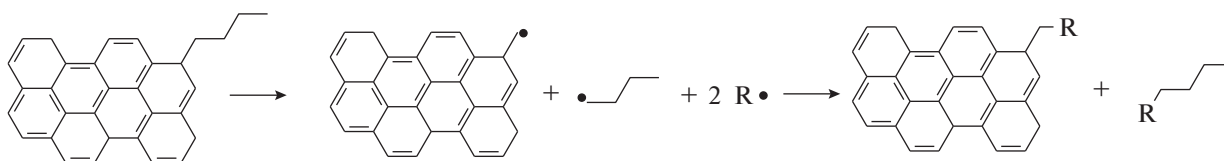
450 $^\circ\text{C}$  – увеличиваются константы образования смол из масел ( $k_1$ ). При этом возрастает константа процесса образования газа из смол ( $k_4$ ), а также образование газа из асфальтенов и константа процесса образования кокса из асфальтенов ( $k_{10}$ ), константы скоростей всех остальных процессов меняются незначительно;

500 $^\circ\text{C}$  – при данной температуре скорости термических превращений компонентов гудрона

максимальны, некоторые константы увеличиваются более, чем на порядок.

Использование радикалообразующей добавки (стирол) приводит к увеличению констант скоростей реакций крекинга компонентов гудрона: образования масел из смол ( $k_1$ ), газа из смол ( $k_4$ ) и масел ( $k_3$ ). Закономерно замедляются реакции конденсации – смол в асфальтены ( $k_7$ ) и далее асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ). Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада асфальтенов с радикалами, генерированными из стирола согласно схеме, представленной на рис. 3, что значительно снижает возможности протекания реакций конденсации компонентов гудрона (рис. 1).

Расчет значения энергии активации проводили графическим методом используя зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Установлено, что наибольшие  $E_a$  соответствуют образованию масел из асфальтенов ( $k_6$ ), газа из масел ( $k_3$ ), газа из смол ( $k_4$ ), масел из асфальтенов ( $k_6$ ) и газа из асфальтенов ( $k_9$ ), т.е. реакции идущие с изменением агрегатного состояния или связанные со значительным уменьшением молекулярной массы продуктов. Минимальные энергии активации у реакций образования масел из смол и смол из масел, а также реакции крекинга асфальтенов с образованием смол, что соответствует экспериментальным данным.

**Рис. 3.** Предполагаемая схема взаимодействия радикалообразующей добавки (стирол) и продуктов термического распада асфальтенов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные условия термической деструкции компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ. Деструкция смол приводит к образованию низкомолекулярных серосодержащих фрагментов, входящих в состав масел, содержание серы в маслах жидких продуктов крекинга увеличивается. Применение стирола позволяет увеличить глубину термической деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона, снизить количество газа и твердых продуктов крекинга в 25 раз. Определены константы скоростей реакции термических превращений гудрона с радикалом образующей добавкой. Введение стирола при температуре крекинга 450°C приводит к увеличению констант скоростей реакций крекинга компонентов гудрона ( $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ), замедляя реакции конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гончаров Алексей Викторович, м. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-1993-1828>

Кривцов Евгений Борисович, к. х. н., с. н. с., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-5994-0388>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sazandehchi P., Ovaysi S.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. P. 12586.
2. *Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 9. С. 981.
3. *Кочнева О.Е., Кочнев А.А.* // Master's J. 2014. № 2. С. 139.
4. *Sawarkar A.N.* // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37. № 9. P. 1090.
5. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118.
6. *Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37. № 9. P. 1045.
7. *Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // Fuel. 2017. V. 86. P. 1216.
8. *Oelderik J.M., Sie S.T., Bode D.* // Applied Catalysis. 1989. V. 47. № 1. P. 1.
9. *Joshi J.B., Pandit A.B., Kataria K.L., Kulkarni R.P., Sawarkar A.N., Tandon D., Ram Y., Kumar M.M.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008. V. 47. № 23. P. 8960.
10. *Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J.* // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3868.
11. *Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В.* // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93.
12. *Gray M.R., Zhao Y.X., McKnight C.M., Komar D.A., Carruthers J.D.* // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 1037.
13. *Zhao Y.X., Yu Y.* // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 977.
14. *Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 32].
15. *Kaminski T., Husein M.M.* // Fuel Processing Technology. 2019. V. 189. P. 89.
16. *Matyjaszewski K., Davis T.P.* Handbook of Radical Polymerization. West Sussex: Wiley Sons, 2002. 936 p.
17. *Moad D., Solomon D. H.* The Chemistry of Radical Polymerization. Science, 2006. 639 p.
18. *Matyjaszewski K.* Controlled/Living radical polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT. Washington D.C.: American Chemical Society, 2000. 496 p.
19. *Кривцов Е.Б., Головки А.К.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 1. С. 31.
20. *Singh J., Kumar S., Garg M.O.* // Fuel Processing Technology. 2012. V. 94. P. 131.
21. *Karpov Y., Krivtsov E., Golovko A.* // Advanced Materials Research; Advanced Materials, Synthesis, Development and Application. 2015. V. 1085. P. 218.
22. *Дмитриев Д.Е.* Дис. ... к. х. н. ИХХ СО РАН. 2010. 123 с.
23. *Aboud I.E., Ayyad W., Zeidan M.* // International J. Petroleum Engineering. 2015. V. 2. № 4. P. 114.
24. *Esfahani F.T., Ehsni M.R., Ivakpour J.* // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37. № 19. P. 2049.
25. *Wang Q., Jia C., Jiang Q., Wang Y., Wu D.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 116. № 1. P. 499.