ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 665.642:66.092-977

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

© 2021 г. Е. Б. Кривцов^{1,*}, Н. Н. Свириденко¹

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия *E-mail: john@ipc.tsc.ru

> Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г. После доработки 2 июля 2021 г. Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

В работе представлены результаты крекинга высокосернистых природных битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений республики Татарстан при температуре 450°С и различной продолжительности процесса. Показаны характерные особенности изменения вещественного и группового составов продуктов крекинга и характер трансформации группового состава серосодержащих соединений масел в зависимости от условий крекинга. Установлены кинетические закономерности образования и деструкции производных бензо- и дибензотиотиофена в продуктах крекинга природных битумов. Показано, что при крекинге происходит разрушение крупных молекул (смол и асфальтенов) с образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, попадающих в состав масел. Набор образующихся гомологов бензо- и дибензотиофена одинаков, однако скорости образования и деструкции сернистых соединений зависят от термической стабильности компонентов исходных битумов. Полученные данные позволяют существенно углубить понимание закономерностей превращений серосодержащих соединений тяжелого углеводородного сырья в термических процессах.

Ключевые слова: природный битум, сернистые соединения, крекинг, константа скорости **DOI:** 10.31857/S0028242121060174

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Высокие показатели плотности и вязкости значительно увеличивают себестоимость их добычи, делают практически невозможной транспортировку по существующим нефтепроводам [1–4]. Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтовых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, повышенной коксуемостью. Основными способами получения дистиллятных фракций из тяжелого углеводородного сырья являются различные варианты крекинга. Разрушение молекул смол и асфальтенов приводит к образованию структурных фрагментов, содержащих атомы серы, которые обогащают продукты крекинга производными тиофена, что приводит к необходимости дальнейшего глубокого обессеривания полученных продуктов. Экономически обоснованной добыча и переработка тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов представляется возможной только благодаря развитию новых эффективных технологий [5–8]. При этом наиболее перспективны технологии, позволяющие не только получить дополнительное количество дистиллятных фракций, но и удалить значительную часть неуглеводородных компонентов из состава сырья [9–13].

Цель данной работы – расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений и установление закономерностей их образования и деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика объектов исследования. Объекты исследования – битумы Кармальского и Ашальчинского (КБ и АБ) месторождений республики Татарстан и масла, выделенные из продуктов их крекинга в различных условиях. Кармальский и Ашальчинский битумы являются особо высокосернистыми, смолистыми (табл. 1). Низкие значения отношений Н/С (высокая степень водородоненасыщенности) свидетельствует о значительном содержании в объектах исследования циклических и ароматических структур. При практически одинаковых температурах начала кипения количество дистиллятных фракций в Кармальском битуме выше, чем в Ашальчинском.

Термический крекинг природных битумов. Эксперименты по термическому крекингу тяжелого углеводородного сырья проводили в автоклавах объемом 12 см³. Масса навески природных битумов составляла 7 г. Крекинг проводили при температуре 450°С, продолжительность процесса составляла от 60 до 120 мин, схема установки представлена на рис. 1. При проведении экспериментов фиксировали массу реактора без образца и массу реактора с образцом, подготовленным к крекингу. После проведения термической обработки природного битума и охлаждения реактора осуществляли отбор газообразных продуктов. Их выход определяли по

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Габлица 1. Характеристик	и объектов исследования
--------------------------	-------------------------

Показатель	АБ	КБ					
Элементный состав	в, мас. %						
S	4.74	3.65					
С	82.10	81.54					
Н	10.41	11.62					
Ν	1.00	1.15					
0	1.52	2.04					
Вещественный соста	ав, мас. %						
масла	67.6	70.3					
СМОЛЫ	26.2	24.5					
асфальтены	6.2	5.2					
Отношение Н/С, отн. ед.	1.52	1.71					
Фракционный состав, мас. %							
HK, °C	109	111					
НК-200°С	4.6	6.7					
НК-360°С	32.5	41.3					

потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газов.

Жидкие же продукты крекинга переносили во взвешенный бюкс, реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как кокс.



Рис. 1. Схема лабораторной установки крекинга углеводородного сырья: *1* – реактор, *2* – печь, *3* – термопара, *4* – блок управления.

Knowner with	Выход, мас. %							
крекині, мин	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс			
Исходный КБ	0.0	70.3	24.5	5.2	0.0			
КБ 60	0.6	66.2	27.4	4.8	1.0			
КБ 80	0.9	68.6	23.7	5.4	1.4			
КБ 100	1.8	72.9	17.9	5.4	2.0			
КБ 120	14.2	65.2	11.6	2.6	6.2			
Исходный АБ	0.0	67.6	26.2	6.2	0.0			
АБ 60	0.4	70.4	20.7	7.4	1.1			
АБ 80	0.8	70.3	20.1	7.4	1.4			
АБ 100	1.0	70.2	19.7	7.3	1.8			
АБ 120	2.6	68.9	18.0	7.1	3.4			

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений

Методики исследования. Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947– 2002). Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга природных битумов проводили методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором; линейное повышение температуры осуществляли от 50 до 290°С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку (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 литературными данными [14–17].

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010. Определение вещественного состава. Состав исходных битумов и жидких продуктов крекинга устанавливали по традиционной схеме: сначала определяли содержание асфальтенов в образце «холодным» методом Гольде; затем в полученных мальтенах определяли концентрацию смол адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) *н*-гексаном, а смолы – этанол-бензольной смесью 1:1.

Определение группового состава масел. Групповой углеводородный состав масел исходных битумов и продуктов их крекинга устанавливали с помощью тонкослойной хроматографии (СТО 1245–2011). Навеску исследуемого образца наносили на пластины с адсорбентом – широкопористым силикагелем СТХ-1А. В камеру для хроматографирования наливали смесь гексана («ч. д. а.», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) и хлороформа («х. ч.», ЗАО «ЭКОС-1») в соотношении 95:5, после чего туда помещали пластинки с нанесенными пробами. Полноту хроматографического разделения определяли в камере под действием ультрафиолетового облучения (254 нм). Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиаро-

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ

					Содержание углеводородов, мас. %					
Крекинг, мин	Соде	ржание, ма	aC. 70	$\rho_{\text{масел}},$ $\Gamma/\text{см}^3$	113	ароматические				
	масла	S _{общ}	S _{сул}		п		би-	три-	поли-	
Исходный КБ	70.3	2.83	0.80	0.9065	24.9	9.3	5.8	18.2	12.1	
КБ 60	66.2	2.37	0.43	0.9015	21.4	8.0	10.9	21.3	4.6	
КБ 80	68.6	2.51	0.55	0.8997	21.8	7.9	11.7	21.6	5.6	
КБ 100	72.9	2.63	0.61	0.8909	23.2	7.8	12.5	21.5	7.9	
КБ 120	65.2	2.04	0.46	0.9063	21.0	7.2	7.4	19.6	10.0	
Исходный АБ	67.6	3.70	1.26	0.9316	22.2	17.0	7.4	12.3	8.7	
АБ 60	70.4	3.17	0.81	0.9302	24.8	13.0	10.9	11.5	10.1	
АБ 80	70.3	3.14	0.83	0.9299	24.0	15.1	11.6	11.3	8.4	
АБ 100	70.2	3.12	0.90	0.9297	23.4	16.2	12.4	11.1	7.9	
АБ 120	68.9	3.12	0.94	0.9219	22.9	18.6	12.9	8.1	6.4	

Таблица 3. Групповой состав масел продуктов крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

^а Н – насыщенные.

матических углеводородов экстрагировали с пластинки хлороформом. Затем растворитель отгоняли, образцы сушили до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных ранее исследований [18–19] было установлено, что оптимальной температурой крекинга объектов исследования является 450°С. Результаты определения термической стабильности компонентов высокосернистых природных битумов представлены в табл. 2. Установлено, что при продолжительности процесса 60-100 мин основным типом протекающих реакций является термический крекинг молекул смол (содержание уменьшается на 25-27 отн. %) с преимущественным образованием масел. Увеличение продолжительности крекинга (до 120 мин) приводит к значительному изменению скоростей реакций, протекающих в системе. Скорость реакций крекинга масел становится больше скорости их образования из смол, в результате чего образуется большое количество газообразных продуктов. Конденсация асфальтенов в кокс протекает быстрее, чем конденсация смол в асфальтены. Стоит отметить, что при

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

продолжительности крекинга КБ более 100 мин реакции газо- и коксообразования протекают намного интенсивнее, чем в случае АБ. Содержание смол снижается на 53% относительно исходного количества, увеличивается вклад вторичных реакций в состав продуктов – деструкции подвергаются масла, образовавшиеся при продолжительности процесса до 100 мин. Суммарный выход нецелевых продуктов (газ и кокс) составляет более 20 мас. %, что в три раза превышает подобные значения при крекинге АБ. Вероятно, это объясняется меньшей термической стабильностью компонентов исходного КБ и продуктов его крекинга, по сравнению с термической стабильностью компонентов АБ.

Результаты определения группового состава масел исходных битумов и продуктов крекинга представлены в табл. 3. Установлено, что в исходных маслах Кармальского битума преобладают фракции насыщенных и триароматических соединений, а Ашальчинского битума – насыщенные и моноароматические соединения. Снижение содержания полиароматических соединений при продолжительности крекинга КБ до 60 мин на 7.5 мас. % вероятно объясняется реакциями их кон-

КРИВЦОВ, СВИРИДЕНКО

1/	Содержание, мас. %								
крекині, мин	S _{общ}	С ₁ БТ	С ₂ БТ	С ₃ БТ	(С ₄ +С ₅)БТ	ДБТ	С1ДБТ	С2ДБТ	С ₃ ДБТ
Исходный КБ	2.83	0.03	0.28	2.03	3.31	0.31	1.01	2.27	2.45
КБ 60	2.37	0.02	0.21	1.72	3.41	0.62	1.66	2.17	1.21
КБ 80	2.51	0.02	0.22	1.76	3.34	0.54	1.47	2.28	1.59
КБ 100	2.63	0.04	0.46	1.85	2.74	0.41	1.38	2.27	2.59
КБ 120	2.04	0.26	0.94	1.62	2.25	0.26	0.93	1.07	1.27
Исходный АБ	3.70	0.01	0.56	2.94	6.07	0.48	1.37	1.26	0.35
АБ 60	3.17	0.11	1.17	2.85	3.72	0.20	1.48	1.86	1.50
АБ 80	3.14	0.12	1.25	2.78	3.69	0.21	1.44	1.69	1.37
АБ 100	3.12	0.12	1.26	2.62	3.64	0.21	1.39	1.60	1.14
АБ 120	3.12	0.14	1.29	2.87	3.57	0.20	1.17	1.49	0.93

Таблица 4. Содержание сернистых соединений в маслах продуктов крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

денсации с образованием смол (табл. 2). Увеличение продолжительности термического воздействия на КБ до 100 мин приводит к увеличению содержания насыщенных, би-, три- и полиароматических структур в составе масел, вероятно вследствие попадания низкомолекулярных продуктов крекинга смол в масла. Крекинг КБ в течение 120 мин приводит к глубокой деструкции компонентов масел снижается содержание насыщенных, моно-, би- и триароматических соединений и смол, продукты крекинга которых обогащают масла полиароматическим соединениями. Масла продуктов крекинга битума Ашальчинского месторождения (60-120 мин) обогащаются моно- и биароматическими соединениями. Снижение содержания три- и полиароматических соединений возможно объяснить как протеканием реакций крекинга с разрушением одного или двух ароматических циклов, так и протеканием реакций конденсации этих компонентов с последующим образованием кокса. Анализ данных, представленный в табл. 2 и 3 позволяет сделать вывод о том, что термическая стабильность компонентов битума Кармальского месторождения меньше, чем битума Ашальчинского месторождения.

На основании хроматографических данных по

содержанию гомологов бензо- и дибензотиофена в маслах исходных битумов и продуктах их крекинга был произведен расчет группового состава сернистых соединений (табл. 4). Установлено, что различается исходное содержание гомологов бензо- (БТ) и дибензотиофена (ДБТ): в КБ суммарное содержание гомологов ДБТ больше, чем БТ (6.0 и 5.6 мас. % соответственно), в маслах АБ содержание гомологов ДБТ значительно меньше, чем БТ (9.6 и 3.5 мас. %). Среди идентифицированных групп СС в исходных маслах объектов исследования преобладают гомологи (C_4+C_5)БТ.

Согласно полученным данным, после термообработки (60 мин) в составе масел жидких продуктов крекинга битумов присутствуют в следовых количествах производные тиофена (Т) и основные группы гомологов БТ и ДБТ, вне зависимости от исходного содержания серы в образцах. Однако на изменение содержания различных групп гомологов СС влияет продолжительность крекинга и термическая стабильность смолисто-асфальтеновых компонентов исходных битумов. Термокрекинг КБ в течение 60 мин приводит к частичной деструкции C_2 ДБТ и C_3 ДБТ (на 4 и 51% относительно их содержания в исходном битуме), вероятно за счет

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Константа, ×10 ⁻³ с ⁻¹	С ₁ БТ	С ₂ БТ	С ₃ БТ	(С ₄ +С ₅)БТ	ДБТ	С ₁ ДБТ	С2ДБТ	С ₃ ДБТ		
КБ										
Образования	1.08	0.54	0.29	-	_	_	_	0.08		
Деструкции	_	_	_	0.08	0.18	0.11	0.16	_		
АБ										
Образования	0.13	0.04	_	-	0.02	_	_	_		
Деструкции	_	_	0.01	0.10	—	0.04	0.07	0.11		

Таблица 5. Константы скоростей реакций образования и деструкции сернистых соедингенй в процессе крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

реакций деалкилирования с образованием дибензотиофена и гомологов С₁ДБТ. Последующее (крекинг 60-120 мин) снижение содержания дибензотиофена и гомологов С₁ДБТ в жидких продуктах возможно объяснить реакциями деструкции одного из ароматических колец с образованием гомологов (С1-С3)БТ. При продолжительности процесса 60-100 мин происходит накопление гомологов С₂ДБТ в составе жидких продуктов крекинга (содержание увеличивается более чем в два раза), вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов смол в состав масел [20], что подтверждается данными табл. 2 по материальному балансу продуктов крекинга битума. Увеличение продолжительности крекинга КБ до 120 мин приводит к снижению общего содержания гомологов БТ всего на 10%, тогда как содержание гомологов ДБТ уменьшилось на 41% относительно исходного количества. В составе жидких продуктов крекинга накапливаются простейшие гомологи БТ (С1БТ и С2БТ) – происходит увеличение как их абсолютного содержания, так и доли от общей суммы гомологов БТ и ДБТ (с 3% в исходном КБ до 14 % отн. в жидких продуктах крекинга КБ 120 мин).

Стоит отметить, что в интервале 100–120 мин значительно ускоряются реакции деструкции (увеличивается выход газа) и конденсации (увеличивается выход кокса) компонентов КБ. Как следствие, гомологи бензо- и дибензотиофена интенсивно вовлекаются в протекающие процессы. Вероятно, наиболее замещенные гомологи БТ (C_3 БТ, (C_4 + C_5)БТ) и ДБТ (C_2 ДБТ и C_3 ДБТ) теряют заместители (реак-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

ции деалкилирования) с образованием углеводородов C_1 – C_4 . Далее ароматические серосодержащие фрагменты могут участвовать в реакциях конденсации по маршруту смолы — асфальтены — кокс, что приводит к снижению содержания S_{ofm} в маслах.

В процессе крекинга АБ (60-120 мин) происходит постепенное снижение суммарного содержания гомологов БТ в жидких продуктах на 18 отн. %. Закономерности изменения содержания гомологов БТ не отличаются от описанных ранее для КБ. Термообработка АБ в течение 60 мин приводит к накоплению гомологов дибензотиофена в составе жидких продуктов (увеличение содержания в 1.5 раза относительно исходного АБ). Вероятно, они являются продуктами крекинга серосодержащих структурных фрагментов смол и асфальтенов. Увеличение продолжительности крекинга до 120 мин способствует частичной деструкции новообразованных гомологов ДБТ (содержание снижается в 1.3 раза относительно состава масел продуктов крекинга в течение 60 мин), вероятно, вследствие крекинга гомологов ДБТ с образованием производных БТ.

Для расчета констант скоростей образования и деструкции СС в процессе крекинга высокосернистых битумов было сделано несколько допущений: реакции образования СС протекают параллельно и не являются автокаталитическими; все реакции крекинга имеют первый порядок и являются мономолекулярными. Расчет констант проводили по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка $k_{эф} = 1/T \ln (C_0/C_i)$, где C_0 – началь-

ная концентрация определенного типа сернистых соединений, C_i – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени *T*. Проверка порядка реакции графическим методом (построение зависимости $\ln(C_i)$ от продолжительности крекинга) показала, что данная зависимость имеет линейный вид, что говорит о возможности использования для дальнейших расчетов кинетического уравнения первого порядка.

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 5. Значения эффективных констант скоростей образования и деструкции СС в процессе крекинга КБ выше, чем соответствующие значения для АБ. Полученный результат хорошо согласуется с термической стабильность компонентов исходных битумов. Меньшая термическая стабильность смол и масел исходного КБ обуславливает интенсивное протекание реакций крекинга уже на начальных этапах термообработки (до 60 мин). Это приводит к более полному вовлечению СС, присутствующих в маслах исходного битума в радикально-цепные процессы термического крекинга и, как следствие, к более высоким значениям констант скоростей соответствующих реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен групповой состав углеводородов и сернистых соединений битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений и продуктов их крекинга. Установлено, что содержание гомологов БТ в маслах исходных битумов выше, чем гомологов ДБТ. Разрушение крупных молекул (смол и асфальтенов) в процессе крекинга приводит к образованию широкого набора низкомолекулярных соединений, попадающих в состав жидких продуктов. Структурные фрагменты смол и асфальтенов, содержащие атомы серы, подвергаются деструкции, обогащая продукты крекинга производными С₂ДБТ и С₃ДБТ. Показано, что при продолжительности крекинга битумов более 100 мин в составе жидких продуктов накапливаются наиболее низкомолекулярные гомологи бензотиофена – С₁БТ и С₂БТ.

Рассчитаны константы скоростей реакций образования и деструкции производных бензо- и дибензотиофена в процессе крекинга высокосернистых природных битумов. Установлена зависимость между скоростью образования и деструкции гомологов бензо- и дибензотиофенов в процессе крекинга, и термической стабильности углеводородов и высокомолекулярных компонентов исходных битумов. Полученные значения эффективных констант скоростей реакций образования и деструкции гомологов бензо- и дибензотиофена в процессе крекинга КБ выше, чем при крекинге АБ, что хорошо согласуется с термической стабильностью компонентов исходных битумов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кривцов Евгений Борисович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5994-0388

Свириденко Никита Николаевич, канд. хим. наук, науч. сотр., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5700-8474

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shahandeh H., Li Z. Modeling and optimization of the upgrading and blending operations of oil sands bitumen // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 5202–5213. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.6b00037
- Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Д., Борисов Д.Н., Иванов В.Т., Синяшин К.О. // Содержание и соотношение ванадия и никеля в асфальтенах

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

тяжелых нефтей // Нефтехимия 2016. Т. 56. № 1. C. 19–23. https://doi.org/10.7868/S002824211601007X [Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Ivanov V.T., Sinyashin K.O. Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 16–20. https://doi.org/10.1134/S0965544116010072]

- Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G. Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 2. P. 177–183. https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627
- Mullins O.C. The asphaltenes // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 393–418. https://doi.org/10.1146/annurevanchem-061010-113849
- Palermo A., Solovyov A., Ertler D., Okrut A., Gates B.C., Katz A. Dialing in single-site reactivity of a supported calixarene-protected tetrairidium cluster catalyst // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 7. P. 4951–4960. https://doi. org/10.1039/C7SC00686A
- Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhina N.N., Vakhin A.V. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 773– 783. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328
- Pang W.-W., Kuramae M., Kinoshita Y., Lee J.-K., Zhang Y.Z., Yoon S-H., Mochida I. Plugging problems observed in severe hydrocracking of vacuum residue // Fuel. 2009. V. 88. P. 663–669. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2008.09.020
- Lee J.M., Shin S., Ahn S., Chun J.H., Lee K.B., Mun S., Jeon S.G., Na J.G., Nho N.S. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // Fuel Process. Technol. 2014. V. 119. P. 204–210. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2013.11.014
- Martinez-Grimaldo H., Ortiz-Moreno H., Sanchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-Garcia R., Ancheyta-Juarez J. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurryphase reactor. I. Effect of reaction temperature // Catal. НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Today 2014. V. 220–222. P. 295–300. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.08.012

- Wang D., Li Y., Jin L., Hao K., Wei B., Yao D., Hu H. Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 258. P. 117944. https://doi. org/10.1016/j.apcatb.2019.117944
- Castaneda L.C., Munoz José A.D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // Catalysis Today. 2014. Vol. 220–222. P. 248–273. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016
- Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshitz A.G. Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 112. P. 97–105. https://doi. org/10.1016/j.jtice.2020.06.018
- Guo K., Hansen V.F., Li H., Yu Z. Monodispersed nickel and cobalt nanoparticles in desulfurization of thiophene for in situ upgrading of heavy crude oil // Fuel. 2018. Vol. 211. P. 697–703. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2017.09.097
- 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 HBF₄ as ionization promoter // Fuel. 2020. V. 278. P. 118334. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.118334
- Muhieddine A-S., Tahani A-S., Rawan A-M., Rashed B., Xiaoliang M. Reactivities of various alkyl dibenzothiophenes in oxidative desulfurization of middle distillate with cumene hydroperoxide // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 7464–7470. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.7b01272
- 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. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2016.02.036
- Lorentza C., Laurentia D., Zotinb J. L., Geanteta C. Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review // Catalysis Today. 2017. V. 292. P. 26–37. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2017.04.052

- Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головко А.К. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термокрекинга // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 193–201. https://doi.org/10.15372/KhUR20180210 [Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking // Chemistry for Sustainable Development. 2018. Vol. 26. № 2. Р. 179–186. https://doi.org/10.15372/CSD20180210]
- Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 37–41.
- Bavaa Y.B., Geronésa M., Giovanettib L.J., Andrinib L., Erbena M.F. Speciation of sulphur in asphaltenes and resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy // Fuel. 2019. V. 256. P. 115952. https:// doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115952