

УДК 665.66:665.652.86

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ОКИСЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2020 г. Ю. А. Иовик¹, *, Е. Б. Кривцов¹

¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск, 634055 Россия

*E-mail: jiosephe@gmail.com

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 07.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Предложен перспективный метод комбинирования окисления и крекинга вакуумного газойля. В работе исследовалось влияние условий предварительного окисления вакуумного газойля на термическую стабильность его компонентов и, соответственно, качество получаемых при крекинге продуктов. Окисляющая смесь состоит из пероксида водорода и муравьиной кислоты, взятых в мольном соотношении 3 : 4. Показано, что окисление с последующей термообработкой оказывается эффективным способом разрушения сернистых соединений. На примере гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена описаны закономерности превращений сернистых соединений в комбинированном процессе. Продолжение исследований в данном направлении позволит существенно углубить понимание закономерностей превращений серосодержащих соединений вакуумных дистиллятов в окислительных и термических процессах.

DOI: 10.31857/S0028242120030089

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к разработке способов повышения глубины переработки нефти, в сочетании с эффективным удалением серы обусловлен в первую очередь задачами поставленными перед нефтяной промышленностью Энергетической стратегией Российской Федерации на период до 2035 г. Одним из перспективных методов в данном направлении является комбинирование предварительной окислительной обработки сырья с последующим термическим воздействием, что, предположительно, позволит эффективно разрушать полиароматические сернистые соединения тяжелого углеводородного сырья с получением дополнительных количеств дистиллятных фракций [1].

Окисление можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса по сравнению с широко распространенным в настоящее время в промышленности методом гидрообессеривания [2–4]. Значительная экономия достигается при использовании дешевых окислителей — кислорода воздуха [5, 6], пероксида водорода [7–11], различных органических пероксидов [12, 13] и др.

В работе [14] методом газожидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного сероселективного детектора было показано,

что серосодержащие соединения вакуумного газойля представлены, преимущественно, дибензотиофеном (ДБТ), бензонафтойтиофеном и их алкильными производными. Авторами статьи [15] при помощи сероселективной лигандообменной хроматографии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией в неполярной фракции вакуумного газойля также были обнаружены алкилбензотиофен, дибензотиофены, бензонафтойтиофены и фенантро[4.5-b,c,d]тиофены. Соединения полярной фракции не рассматривались.

Известно, что реакционная способность полиароматических сернистых соединений в процессе окисления выше, чем у тиофена и бензотиофена [16, 17]. Полученные при окислении производные — сульфоны и сульфоксиды — характеризуются большей полярностью, что позволяет легко выделить их из смеси с углеводородами методами экстракции [18, 19] или адсорбции [20, 21]. С другой стороны, они менее термически стабильны, чем исходные соединения — при изменении степени окисления атома серы связь C–S становится менее прочной и легче разрушается [22]. Предположительно, окислительная модификация позволит вовлечь в процесс крекинга высокомолекулярные серосодержащие соединения вакуумного газойля, что обуславливает необходимость по-

Таблица 1. Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Элементный состав, мас. %			Вещественный состав, мас. %			Н/С	НК, °С	Фракционный состав, мас. %	
С	Н	S	масла	смолы	асфальтены			200–360°С	>360°С
82.62	11.80	2.02	91.34	8.55	0.08	1.71	201.00	18.51	81.49

дробного изучения механизмов протекающих процессов.

Цель данной работы – исследование влияния условий предварительного окисления на состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля (ОВГ) Новокуйбышевского НПЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Исследуемый газойль Новокуйбышевского НПЗ является высокосернистым (содержание серы 2.02 мас. %). Основные физико-химические характеристики вакуумного газойля представлены в табл. 1. Отношение Н/С составляет 1.71, что свидетельствует о высоком содержании в составе газойля насыщенных соединений. Температура начала кипения составляет 201°С; дистилятной фракции, выкипающей до 360°С, содержится 18.5 мас. %.

Окислительная модификация

Окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты проводили при комнатной температуре (23–25°С) в реакторе, снабженном мешалкой (скорость перемешивания – 2500 об./мин). Использовалось стехиометрическое количество окислителя ($S_0 : H_2O_2 = 1 : 2$) и экспериментально установленное ранее [23] оптимальное соотношение (1 : 5). Мольное соотношение пероксида водорода и муравьиной кислоты составляло 3 : 4, продолжительность окисления – от 30 до 90 мин. Полнота и скорость окисления сернистых соединений в полученной гетерогенной системе (смесь растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты с вакуумной фракцией) в основном зависит от степени ее гомогенизации. Эффективная гомогенизация достигалась высокой скоростью вращения мешалки в реакторе. Водную фазу, содержащую муравьиную кислоту, остатки непрореагировавшего пероксида водорода, удаляли путем декантации.

Термическая обработка

Крекинг вакуумного газойля и продуктов его окисления проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³. Масса навески образца составляла 7 г. Материальный баланс рассчитывался следующим образом: фиксировалась масса реактора без

образца и масса реактора с образцом, подготовленного к крекингу. Выход газообразных продуктов соответствует потере массы реактора с образцом после дегазирования. После удаления жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как масса кокса. Температура крекинга составляла 500°С, продолжительность процесса – от 15 до 60 мин.

Методики исследования

Вещественный состав исходного вакуумного газойля и продуктов его крекинга устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Содержание асфальтенов находили “холодным” методом Гольде: 3 г продуктов крекинга помещали в коническую колбу после чего растворяли в *n*-гексане в объемном соотношении 1 : 40. Колбу закрывали пробкой и оставляли в темном месте на 24 ч для выпадения асфальтенов в осадок. Далее раствор фильтровали через предварительно обезжиренный, взвешенный бумажный фильтр. Фильтр с асфальтенами помещали в экстракционную трубку, смывали соосажденные масла и смолы горячим гексаном, затем асфальтены – горячим хлороформом. Далее растворитель отгоняли при помощи вакуумно-ротаторного испарителя, асфальтены сушили до постоянной массы. Содержание масел и смол в полученных после фильтрования мальтенах определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле в аппарате Сокслета. Масла смывали горячим гексаном, смолы – спирт-бензольной смесью (объемное соотношение 1 : 1). Затем растворители отгоняли и образцы высушивали до постоянной массы.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором. Содержание бензиновой и дизельной фракции определяли на основании времен удерживания *n*-алканов (ундекана и генэйкозана).

Содержание серы определяли в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе “Спектроскан SL”.

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя

Таблица 2. Состав продуктов крекинга вакуумного газойля

Образец	Содержание, мас. %							
	газ	жидк.	кокс	масла	смолы	асфальтены	НК–200°C	200–360°C
ИВГ	–	100.0	–	91.3	8.6	0.1	0.0	18.5
Крекинг ИВГ								
60 мин	8.9	90.8	0.3	81.3	8.8	0.7	34.2	40.0
Условия окисления: 1 : 2, 30 мин								
15 мин	5.0	95.0	0.0	88.9	6.0	0.1	23.3	54.3
30 мин	7.0	92.9	0.1	84.0	8.3	0.6	27.6	41.4
45 мин	10.1	89.5	0.4	81.2	7.1	1.2	36.0	36.9
60 мин	25.6	72.1	2.3	64.8	6.3	1.0	31.9	23.6
Условия окисления: 1 : 5, 90 мин								
15 мин	4.5	95.1	0.4	78.1	15.8	1.1	21.2	45.7
30 мин	9.4	90.1	0.5	80.8	8.0	1.3	33.3	39.4
45 мин	9.7	89.1	1.2	80.4	7.9	0.8	35.4	37.8
60 мин	19.4	79.4	1.2	70.6	7.1	1.7	24.4	29.1

плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010.

Анализ сернистых соединений проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-фотометрическим детектором, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Использовалась капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм); неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с индивидуальными соединениями серы (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи). Были исследованы также масла вакуумного газойля, жидкие продукты его крекинга (без предварительного разделения на масла, смолы и асфальтены) и жидкие продукты крекинга предварительно окисленного вакуумного газойля.

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Смолы, выделенные из исходного вакуумного газойля и продуктов его крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [24, 25]. Использование данных по анализу элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений. Данное распределение дает информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

Элементный анализ исследуемых смол устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе “Крион”. Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-600 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1%-ной концентрации смол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния условий окисления на термическую стабильность компонентов вакуумного газойля необходимо исследовать продукты его крекинга без предварительной окислительной модификации. Установлено (табл. 2), что крекинг исходного вакуумного газойля (ИВГ) приводит к глубокой деструкции компонентов масел с образованием дистиллятных фракций: почти в два раза увеличивается содержание дизельного дистиллята, образуются компоненты бензиновой фракции и газообразные продукты. Реакции конденсации (масла → смолы → асфальтены → кокс) протекают медленно, асфальтенов и кокса суммарно образуется всего 1 мас. %.

Снижение термостойкости компонентов вакуумного газойля, в том числе серосодержащих, достигается путем его предварительного окисления (табл. 2 и 3). Показано, что при крекинге вакуумного газойля, предварительно обработанного стехиометрическим количеством окислителя ($S : H_2O_2 = 1 : 2$), увеличение продолжительности процесса приводит к образованию больших количеств дистиллятных фракций и газообразных продуктов за счет глубокой деструкции компонентов масел и

Таблица 3. Характеристики жидких продуктов крекинга вакуумного газойля

Образец	Продолжительность, крекинга, мин	Показатель	
		ρ , г/см ³	S _{общ} , мас. %
Крекинг ИВГ	60	0.8953	1.89
ОВГ (условия окисления: S : H ₂ O ₂ = 1 : 2, 30 мин)	15	0.9011	1.62
	30	0.8879	1.36
	45	0.8848	0.88
	60	0.8771	0.82
ОВГ (условия окисления: S : H ₂ O ₂ = 1 : 5, 90 мин)	15	0.9065	1.20
	30	0.8855	0.67
	45	0.8863	0.66
	60	0.8740	0.62

смола. Общее количество потерь, обусловленных газо- и коксообразованием, превышает соответствующие значения, полученные после термообработки ИВГ, на 1.3 мас. % уже при продолжительности крекинга в 45 мин. Увеличение продолжительности процесса до 60 мин негативно сказывается на качестве получаемого продукта. Крекинг в течение часа приводит к потере ценных продуктов вследствие образования газа и кокса за счет глубокой деструкции дистиллятных фракций (НК–200 и 200–360°С). Суммарно на образование нецелевых продуктов расходуется около 30 мас. % вакуумного газойля, что в три раза больше, чем при крекинге исходного вакуумного газойля (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что окислительная модификация существенно снижает термическую стабильность компонентов вакуумного газойля. Параллельно описанным процессам протекает накопление продуктов уплотнения за счет конденсации смолисто-асфальтеновых веществ. Наибольшее количество кокса образуется при продолжительности крекинга 60 мин и составляет 2.3 мас. %

При увеличении мольного соотношения S : H₂O₂ до 1 : 5 количество образовавшихся полярных продуктов окисления оказывается приблизительно на 10 мас. % выше, чем при обработке газойля стехиометрическим количеством окислителя, что подробно описано в работе [23]. Поэтому, крекинг вакуумного газойля, предварительно окисленного избытком окислителя, приводит к образованию больших количеств асфальтенов и кокса уже при продолжительности 15 мин (1.1 и 0.4 мас. % соответственно). Термообработка в течение 45 мин и более приводит к накоплению новообразованных асфальтенов, т.е. не наблюдается их конденсация с образованием продуктов уплотнения. Суммарный выход асфальтенов и кокса возрастает практически в три раза по сравнению с результатами, полученными при крекинге в аналогичных условиях исходного вакуумного газойля. Значитель-

ная глубина деструкции компонентов достигается при продолжительности термообработки в 30 мин – общее количество дистиллятных фракций и газообразных продуктов составляет порядка 82 мас. %. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин оказывается нецелесообразным, поскольку снижается качество получаемого продукта: наблюдаются существенные потери образца вследствие газообразования – до 20 мас. %, соответственно снижается количество ценных дистиллятных фракций.

Аналогично описываемым выше закономерностям изменяется плотность полученных жидких продуктов (табл. 3) – снижается при увеличении продолжительности крекинга для обеих серий экспериментов в соответствии с повышением глубины деструкции компонентов газойля.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, степень удаления серы повышается при увеличении продолжительности крекинга. Обработка избытком окислителя позволяет, при одинаковой продолжительности последующего крекинга, разрушить дополнительно 10–20 отн. % серосодержащих соединений (СС) по сравнению с результатом, полученным при использовании стехиометрического количества окислителя. Общее содержание серы в жидких продуктах крекинга окисленного в различных условиях вакуумного газойля оказывается ниже, чем в продуктах крекинга исходного газойля. Лучший результат достигается при комбинировании окисления газойля избытком окислительной смеси с последующим крекингом в течение часа – удается удалить в три раза больше серы (остаточное содержание 0.69 мас. %). Данный результат объясняется, предположительно, тем, что предварительная обработка окислителем, в особенности его избытком, позволяет вовлечь в процесс крекинга высокомолекулярные серосодержащие компоненты.

Для понимания путей трансформации серосодержащих компонентов исходного и окисленно-

Таблица 4. Концентрация серосодержащих соединений в жидких продуктах крекинга

Соединение	С, моль/л					
	ИВГ	Крекинг ИВГ	S : H ₂ O ₂ = 1 : 2, 30 мин, крекинг		S : H ₂ O ₂ = 1 : 5, 90 мин, крекинг	
			15 мин	60 мин	15 мин	60 мин
Т	0.0	0.0022	0.0011	0.0003	0.0261	0.0014
ΣC ₁ -Т	0.0	0.0608	0.0011	0.0044	0.0065	0.0366
ΣC ₂ -Т	0.0	0.0434	0.0020	0.0063	0.0150	0.0216
ΣC ₃ -Т	0.0	0.0196	0.0017	0.0027	0.0105	0.0068
БТ	0.0	0.0017	0.0003	0.0003	0.0008	0.0008
ΣC ₁ -БТ	0.0	0.0171	0.0011	0.0236	0.0025	0.0055
ΣC ₂ -БТ	0.0	0.0565	0.0090	0.0589	0.0096	0.0079
ΣC ₃ -БТ	0.0	0.0613	0.0169	0.0269	0.0125	0.0030
ΣC ₄ -БТ	0.0	0.0397	0.0048	0.0148	0.0156	0.0025
ДБТ	0.0282	0.0025	0.0008	0.0022	0.0008	0.0011
ΣC ₁ -ДБТ	0.0214	0.0243	0.0051	0.0192	0.0173	0.0036
ΣC ₂ -ДБТ	0.1051	0.0353	0.0017	0.0225	0.0170	0.0049

го газойля, методом газожидкостной хроматографии были исследованы закономерности распределения сернистых соединений (тиофен, бензо- и дибензотиофен и их гомологи) в жидких продуктах крекинга (табл. 4). Согласно полученным данным, после термообработки в составе жидких продуктов появляются тиофен (Т), бензотиофен (БТ) и их производные, отсутствующие в составе исходного вакуумного газойля. Образование данных серосодержащих соединений связано, предположительно, с деструкцией нестабильного обрамления соответствующих структур высокомолекулярных компонентов (полиароматических серосодержащих соединений и смол). Дибензотиофен (ДБТ) и его гомологи (C₁, и C₂-производные) расходуются, предположительно разрушаясь с образованием менее сложных серосодержащих молекул.

Окисление с последующей термообработкой оказывается эффективным способом удаления сернистых соединений: для обеих серий экспериментов в продуктах крекинга предварительно окисленного вакуумного газойля содержание всех типов рассматриваемых соединений при одинаковой продолжительности процесса оказывается ниже, чем в продуктах крекинга ИВГ.

Серосодержащие соединения вакуумного газойля, окисленного стехиометрическим количеством окислителя, накапливаются в жидких продуктах при увеличении продолжительности крекинга. Распределение серосодержащих соединений в продуктах, полученных после обработки вакуумного газойля избытком окислителя, подчиняется другим закономерностям: содержание замещенных про-

изводных – C₃-Т, C₂-, C₃- и C₄-БТ, а также C₁- и C₂-ДБТ снижается. В совокупности с тем фактом, что в обеих сериях экспериментов общее содержание серы в жидких продуктах снижается, полученный результат подтверждает вовлечение в процессы деструкции высокомолекулярных компонентов, структуры которых включают серосодержащие фрагменты.

Таким образом, обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя (S : H₂O₂ = 1 : 2) в сочетании с последующим крекингом оказывается эффективным методом получения дополнительных количеств дистиллятных фракций. При использовании избытка окислительной смеси достигается высокая степень обессеривания. В целом, предварительная окислительная модификация позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов, устойчивых при обычной термообработке, о чем свидетельствует повышение степени удаления серы в жидких продуктах.

Проведен расчет структурно-групповых параметров смол исходного вакуумного газойля и продуктов его термолитиза, полученных в аналогичных условиях (табл. 5). Усредненная молекула исходных смол имеет небольшую молекулярную массу (358 а. е. м.), состоит из одного структурного блока (*m_a*), содержащего не более двух сконденсированных ароматических и до трех нафтеновых колец. Доля атомов углерода в ароматических фрагментах (*f_a*) составляет всего 31 отн. %. Степень замещенности ароматических колец моле-

Таблица 5. Структурно-групповые параметры смол вакуумного газойля и продуктов его крекинга*

Показатель		Исходные	Условия крекинга: 500°C, 60 мин		
			крекинг ИВГ	S : H ₂ O ₂ = 1 : 2, 30 мин	S : H ₂ O ₂ = 1 : 5, 90 мин
Молекулярная масса	а. е. м.	358	336	326	349
Число атомов в средней молекуле	C	24.34	23.84	23.20	24.96
	H	33.88	23.73	21.77	24.24
	N	0.41	0.39	0.36	0.31
	S	0.48	0.26	0.26	0.18
	O	0.66	0.76	0.77	0.94
Число блоков в молекуле	m_a	1.19	1.47	1.51	1.52
Кольцевой состав	K _о	4.41	6.09	5.81	6.18
	K _а	1.73	2.95	3.23	3.23
	K _{нас}	2.68	3.14	2.58	2.95
Фактор ароматичности	f_a	31.87	56.44	63.31	59.51
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C _а	7.76	13.45	14.69	14.85
	C _н	11.05	9.54	8.03	9.31
	C _п	5.54	0.85	0.49	0.79
	C _α	4.16	4.79	4.83	5.01
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0.61	0.45	0.42	0.43
Н/С		1.40	1.00	0.95	0.98

*C_а – углерод в ароматических циклах, C_н – углерод в нафтеновых кольцах, C_п – углерод в алифатических фрагментах, C_α – число атомов углерода в α-положении к ароматическому кольцу; количество колец: K_о – общее, K_а – ароматических, K_{нас} – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

кул высокая (0.61) – в среднем на одно кольцо приходится три–четыре заместителя – алифатических фрагмента или нафтеновых кольца. Значения C_α и C_γ указывают на то, что средняя молекула смол исходного вакуумного газойля содержит алкильные заместители с длиной цепи не более двух атомов углерода. В половине молекул присутствуют гетероэлементы – не более чем по одному атому кислорода и серы.

После термического воздействия около половины молекул смол вакуумного газойля становятся двухблочными. Увеличивается общее число колец в структуре молекулы. Предположительно, за счет реакций дегидрирования и циклизации алифатических фрагментов образуются конденсированные ароматические структуры, вследствие чего фактор ароматичности молекул смол увеличивается более чем в полтора раза. Доля атомов углерода, приходящегося на алифатические фрагменты, уменьшается, что, вероятно, связано с их деструкцией с образованием компонентов дистиллятных фракций (НК–200 и 200–360°C). В результате более чем на треть снижается степень замещенности ароматических ядер. Распределение гетероэлементов в структуре усредненной молекулы

смол после термообработки существенно не изменяется.

Предварительное окисление оказывает влияние на структуру молекул смол продуктов крекинга вакуумного газойля. Число блоков в усредненной молекуле, их кольцевой состав сохраняется близкими к смолам крекинга ИВГ. Степень замещенности ароматических колец также не изменяется. Закономерно увеличивается содержание кислорода – в смолах продуктов крекинга вакуумного газойля, предварительно окисленного избытком окислителя, атому кислорода содержится в каждой молекуле. Разница молекулярных масс смол, полученных после крекинга исходного и предварительно окисленного газойля, соответствует массе не более одной метиленовой группы. На 3–6 отн. % возрастает фактор ароматичности последних, что предположительно, объясняется ускорением реакций дегидрирования и циклизации насыщенных фрагментов окисленных смол.

Атомное отношение Н/С смол после крекинга снижается за счет реакций дегидрирования и ароматизации (с 1.40 до 1.0). Предшествующая термообработке окислительная модификация вакуумного газойля способствует увеличению глуби-

ны протекающих процессов – отношение Н/С снижается, уменьшается степень замещенности ароматических ядер. Отдельно стоит отметить снижение содержания серы – один атом содержится в среднем только в каждой пятой молекуле смол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что предварительная окислительная модификация позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов, устойчивых при обычной термообработке. Крекинг исходного вакуумного газойля приводит к образованию тиафена и бензотиафена, а также их гомологов. Предварительное окисление препятствует накоплению данных соединений в составе жидких продуктов крекинга и способствует увеличению степени удаления серы.

Описанные закономерности подтверждают, что предварительное окисление способствует повышению глубины термодеструкции высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля. Основным преимуществом комбинированного метода является вовлечение в реакции крекинга полиароматических серосодержащих соединений, что обуславливает повышение степени удаления серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН 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

Иовик Юлия Александровна, м. на. с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0666-8437>

Кривцов Евгений Борисович, канд. хим. наук, с. н. с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5994-0388>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weh R., Klerk A.* // *Energy & Fuel*. 2017. V. 31. № 6. P. 6607.
2. *Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 76. P. 1534.
3. *Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G.* // *Catalysis Science & Technology*. 2011. № 1. P. 23.
4. *Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S.* // *Catalysts*. 2019. № 9. P. 229.
5. *Rao T.V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O.* // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 3420.
6. *Tao M., Zheng H., Shi J., Wang S., Wang X., Huang G.* // *Catalysis Surveys from Asia*. 2015. V. 19. № 4. P. 257.
7. *Wang Jianlong, Zhao Dishun, Li Kaixi* // *Energy & Fuel*. 2009. V. 20. P. 3831.
8. *Palomeque-Santiago J.F., Lopez-Medina R., Oviedo-Roa R., Navarrete-Bolanos J., Mora-Vallejo R., Montoya-de la Fuente J.A., Martinez-Magadan J.M.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 236. P. 326.
9. *Lu M.-C., Biel L.C.C., Wan M.-W., Leon R., Arco S.* // *International J. Green Energy*. 2014. V. 11. № 8. P. 833.
10. *Акопян А.В., Плотников Д.А., Полицарнова П.Д., Кедало А.А., Егазарьянц С.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 524 [Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 975].
11. *Liu H., Bao S., Cai Z., Xu T., Li N., Wang L., Chen H., Lu W., Chen W.* // *Chemical Engineering J.* 2017. V. 317. P. 1092.
12. *Liu Y.-Y., Leus K., Sun Zh., Li X., Depauw H., Wang A., Zhang J., Voort P.V.D.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 277. P. 245.
13. *Bazyari A., Khodadadi A.A., Mamaghani A.H., Javad Beheshtian, Thompson L.T., Mortazavi Y.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 180. P. 65.
14. *Benbehani H., Andari M.K.* // *Petroleum Science and Technology*. 2000. № 18. P. 51.
15. *Ma X., Skanishi K., Isoda T., Mochida I.* // *Fuel*. 1997. V. 76. № 4. P. 329.
16. *Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* // *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 4. С. 457.
17. *Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Prezas P., Fierro J.L.G.* // *J. Chemical Technology and Biotechnology*. 2010. № 85. P. 879.
18. *Otaibi R.L.AL, Liu D., Hou X., Song L., Li Q., Li M., Al-migrin H.O., Yan Z.* // *Applied Petrochemical Research*. 2005. № 5. P. 355.
19. *Li Y., Zhang Y., Wu P., Feng C., Xue G.* // *Catalysts*. 2018. № 8. P. 639.
20. *Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M.-W.* // *Fuel*. 2017. № 205. P. 153.
21. *Safa M.A., Al-Majren R., Al-Shamary T., Park J.-I., Ma X.* // *Fuel*. 2017. № 194. P. 123.
22. *Javadli R., Klerk A.* // *Applied Petrochemical Research*. 2012. № 1. P. 3.
23. *Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.* // *Известия Томского Политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2018. № 11. С. 52.
24. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 450 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 443].
25. *Patrakov Yu.F., Камыанов В.Ф., Федяева О.Н.* // *Fuel*. 2005. V. 84. P. 189.