

На правах рукописи



Свириденко Юлия Александровна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОНЕНТОВ ОКИСЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: **Кривцов Евгений Борисович**

канд. хим. наук

Официальные оппоненты: **Дьячкова Светлана Георгиевна**, д-р хим. наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра химической технологии им. Н.И. Ярополова, заведующая
Сальников Антон Васильевич, канд. хим. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отдел гетерогенного катализа, научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится 19 апреля 2023 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук:

http://petroleum.su/wp-content/uploads/2023/01/Dissertaciya_Sviridenko_Ju.A.-2.pdf

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Истощение нефтяных запасов России, ускорившееся за последние три года практически вдвое, определяет необходимость более рациональной переработки добываемого нефтяного сырья. Такой подход включает широкое использование вторичных процессов, развитие которых позволит получать дополнительные количества ценных для промышленности продуктов. Еще одним вызовом современной нефтеперерабатывающей промышленности является снижение негативного влияния всей отрасли на здоровье человека и окружающую среду. Первоочередное решение данной проблемы заключается в строгом нормировании содержания серы в товарном топливе.

Вышеуказанное обуславливает интерес исследователей к разработке способов переработки тяжелого сырья (в частности, вакуумного газойля), сочетающих эффективное удаление серосодержащих соединений с получением ценных дистиллятных фракций.

Как известно, серосодержащие соединения вакуумного газойля представлены, главным образом, дибензотиофеном, бензонафтотиофеном и их алкилпроизводными. Добиться полного удаления данных соединений в ходе гидрокаталитического облагораживания не удастся ни при «жестких» рабочих условиях (высоких температуре и давлении), ни за счет увеличения количества используемых катализаторов. Кроме того, такая переработка требует значительных капиталовложений.

Перспективным методом переработки тяжелого сырья является окислительное обессеривание, в котором реакционная способность полиароматических сернистых соединений (СС) оказывается выше, чем в промышленных гидрокаталитических процессах. При этом СС окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые впоследствии можно легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. Кроме того, при окислении атома серы связь С–S становится менее прочной и легче поддается деструкции при температурной обработке. Поэтому особый практический интерес представляет комбинирование предварительной окислительной модификации с термообработкой, поскольку позволит эффективно удалять полиароматические сернистые соединения вакуумного газойля и получать большие количества дистиллятных фракций.

Целью диссертационной работы являлось установление концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- подобрать оптимальные условия окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля и адсорбционного разделения полученных продуктов на полярные и неполярные компоненты;
- изучить влияние предварительного окисления на состав продуктов крекинга и глубину обессеривания вакуумного газойля;
- установить закономерности изменения термической стабильности высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля после окислительной обработки,
- рассчитать константы скоростей образования и расходования тиофена, бензо- и дибензотиофена, а также их алкилпроизводных при крекинге вакуумного газойля до и после окисления.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Зависимость степени обессеривания вакуумного газойля от условий окисления;
- 2) Влияние условий крекинга на превращения высокомолекулярных серосодержащих компонентов предварительно окисленного вакуумного газойля;
- 3) Кинетические параметры реакций образования и расходования тиофена, бензо-, дибензотиофена и их производных в процессе крекинга предварительно окисленного вакуумного газойля.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- получены данные о закономерностях превращений серосодержащих компонентов вакуумных дистиллятов в комбинированных окислительных процессах переработки;
- установлены закономерности термических превращений продуктов окисления серосодержащих компонентов в отсутствие побочных взаимодействий с неполярными компонентами вакуумного газойля;
- получены данные о скоростях образования тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля и продуктов их окисления в процессе крекинга.

Практическая значимость. Полученные результаты о влиянии предварительного окисления смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты на термическую стабильность компонентов вакуумного газойля могут послужить научной основой для создания технологий переработки вакуумных дистиллятов, комбинирующих предварительное окисление с термической обработкой. Также предварительную окислительную модификацию сырья можно использовать в качестве дополнительного этапа к гидрокаталитическим процессам. Оптимизировать промышленные схемы переработки вакуумных дистиллятов позволят данные о распределении сероароматических соединений

ряда тиофена в жидких продуктах крекинга окисленного вакуумного газойля, а также расчет кинетических параметров реакций их образования и расходования. Реализация подобных комбинированных процессов обеспечит более рациональный подход к переработке тяжелого углеводородного сырья.

Практическая значимость работы подтверждается патентом на изобретение № 2722103 от 15.11.2019 г. (заявка на патент РФ № 2019136845 от 15.11.2019 г.) «Способ переработки вакуумного газойля».

Достоверность сформулированных в диссертации положений и выводов подтверждается большим объемом непротиворечивых экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования (рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серы, ИК-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия и др.) на поверенном сертифицированном оборудовании.

Апробация работы. Основные результаты и положения работы докладывались на научных форумах и конференциях: XXI, XXII и XXIV Международных научных симпозиумах студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017 г., 2018 г., 2020 г.); X Международной конференции «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2018 г.); VII Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2018 г.); VIII Всероссийской конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2019 г.), VI Всероссийской научной молодежной школе-конференции Химия под знаком СИГМА (Омск, 2020).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 1 патент, 3 статьи в российских журналах, включенных в перечень ВАК, 2 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных, материалы 9 докладов и тезисов в трудах международных и российских конференций.

Личный вклад автора. Автор принимала участие во всех этапах выполнения работы: провела анализ и систематизацию приведенных в отечественной и зарубежной литературе данных, участвовала в постановке цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальной части работы, в интерпретации и обработке полученных результатов. Представляла материалы исследования в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также участвовала в подготовке статей по теме исследования для публикации в научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и обзора литературы по теме исследования, включающего 137 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 33 рисунка и 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также представлены выносимые на защиту положения.

Первая глава содержит обзор зарубежных и отечественных литературных данных по теме исследования. Описаны достижения в области изучения качественного и количественного состава как индивидуальных, так и отдельных групп углеводородов и гетероатомных соединений, в том числе серосодержащих, вакуумного газойля. Представлены сведения об основных промышленных методах переработки данного сырья – гидрокрекинге и гидроочистке. Выделены основные проблемы и недостатки таких технологий. Приведен обзор исследований и разработок по окислительному обессериванию нефтяного сырья и имитирующего его модельных систем различными окислителями.

Вторая глава включает характеристику объекта (вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ, Таблица 1) и методов исследования.

Таблица 1 – Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Содержание, % мас.							НК*, °С
Элементный состав			Вещественный состав			Фракционный состав	
С	Н	S	Масла	Смолы	Асф.	200-360 °С	>360 °С
82,62	11,80	2,02	91,3	8,6	0,1	18,5	81,5
							201,00

*НК – начало кипения

Окисление вакуумного газойля проводилось смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты (мольное соотношение 3:4) при комнатной температуре и постоянном перемешивании с фиксированной скоростью.

Для установления оптимальных условий, при которых окисление серосодержащих компонентов газойля протекает наиболее полно, была выполнена серия экспериментов для разных мольных соотношений $S_0:H_2O_2$ (S_0 – содержание серы общее) и продолжительности обработки. О глубине протекающих взаимодействий косвенно судили по результатам адсорбционной очистки. Предполагалось, что чем больше компонентов газойля вступает в реакции, тем большее количество образовавшихся смолоподобных полярных продуктов (ПП) адсорбируется на силикагеле. Соответственно, выход неполярных продуктов (НП) и содержание серы в них снижается.

Далее исходный вакуумный газойль (ИВГ), а также окисленный вакуумный газойль (ОВГ) и его отдельные компоненты (НП и ПП) крекировались в реакторах-автоклавах (Рисунок 1).

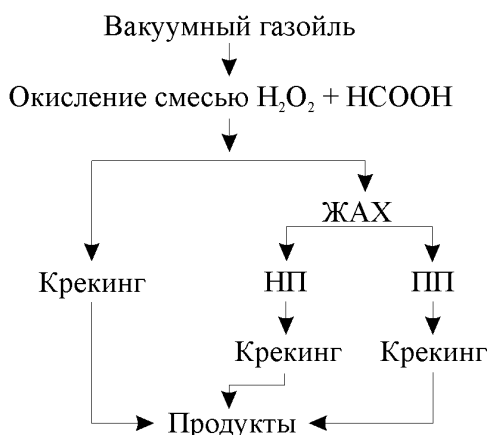


Рисунок 1 – Схема проведения экспериментов по крекингу ОВГ

Термическая стабильность компонентов ИВГ исследовалась при температурах 450 и 500 °С, ОВГ – 500 °С. В каждой рассматриваемой серии экспериментов продолжительность процесса составила 15, 30, 45 и 60 мин.

Термообработка фракции ПП окисленного вакуумного газойля проводилась при 450 и 500 °С и продолжительности процесса 10, 20 и 30 мин, НП – при температуре 450 °С в течение 10, 30, 60 и 90 мин, при 500 °С – 10-40 мин с интервалом 10 мин.

Во второй главе также приведены методики определения вещественного состава, плотности, содержания серы общей, установления индивидуального состава сероароматических соединений, группового состава; фракционного состава. Для характеристики вакуумного газойля (ВГ) и продуктов его окисления также использовались ИК-спектроскопия и хромато-масс-спектральный анализ. На основании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных ПМР-спектроскопии смол и асфальтенов, выделенных из ВГ и продуктов его крекинга, были рассчитаны структурно-групповые параметры их усредненных молекул.

Анализы по определению физико-химических характеристик вакуумного газойля и продуктов его крекинга выполнены в аккредитованной лаборатории УВМСН Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.21ДХ02).

В третьей главе приведены результаты определения оптимальных условий окисления вакуумного газойля, исследования термической стабильности его компонентов (в том числе серосодержащих) до и после предварительного окисления. Также в данном разделе рассматривается влияние окислительной модификации объекта исследований на величину констант образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при его крекинге.

3.1 Окислительная модификация вакуумного газойля.

Подбор оптимальных условий окисления вакуумного газойля. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что выход неполярных продуктов окисления вакуумного газойля после адсорбционной очистки уменьшается как с увеличением количества окислителя, так и с увеличением продолжительности процесса. Т.е. с повышением глубины

окисления компонентов ВГ все бóльшие количества новообразованных полярных продуктов адсорбируются на силикагеле.

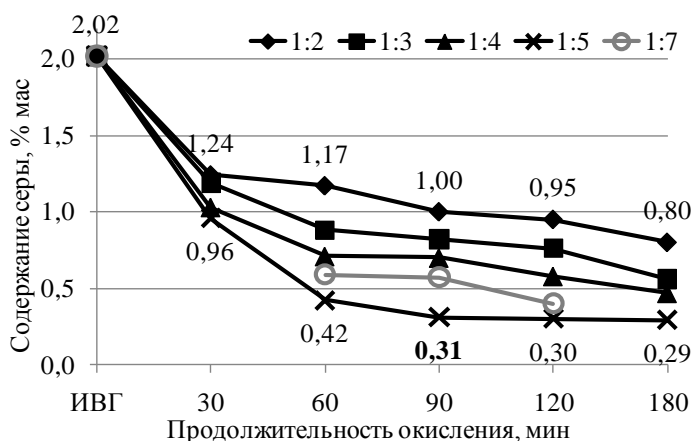


Рисунок 2 – Содержание серы в неполярных продуктах окисленного вакуумного газойля

Показано, что повышение продолжительности обработки газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты с 30 до 180 мин способствует увеличению глубины окисления серосодержащих соединений образца для всех рассматриваемых соотношений «сера в образце:окислитель» и, соответственно, степени обессеривания выделенных после ЖАХ неполярных продуктов

(Рисунок 2). Схожим образом на выходе компонентов данной фракции и степени удаления серы сказывается увеличение количества окислительной смеси при фиксированном времени обработки.

Стоит отметить, что при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:5$ окисление продолжительностью более 90 мин нецелесообразно, поскольку при увеличении времени обработки в два раза степень удаления серы изменяется незначительно (на 1 % отн.). Вероятно, при этом достигается максимально возможная для исследованных экспериментальных условий глубина превращений серосодержащих компонентов. Данные условия окисления вакуумного газойля приняты оптимальными.

Сравнение данных ИК-спектроскопии исходного (Рисунок 3а) и полученного при окислении в оптимальных условиях (Рисунок 3б) вакуумного газойля показывает, что на спектре поглощения ОВГ появляются характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи S=O ($1300, 1151, 570 \text{ см}^{-1}$) сульфонов. Кроме того, проявляются полосы, обусловленные валентными колебаниями карбонильных и гидроксильных групп кислот – 3390 и 1728 см^{-1} . Об однозначной принадлежности полосы 1117 см^{-1} судить затруднительно, поскольку в данной области могут проявляться колебания функциональных групп как сульфоксидов, так и карбонильных соединений.

Модельный эксперимент по окислению раствора дибензотиофена в гексадекане смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в установленных оптимальных условиях позволил подтвердить присутствие дибензотиофен-сульфона в продуктах окисления вакуумного газойля (Рисунок 4).

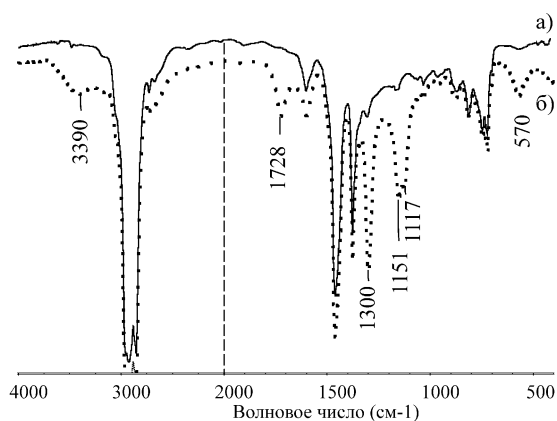


Рисунок 3 – Спектры поглощения а) исходного и б) окисленного вакуумного газойля

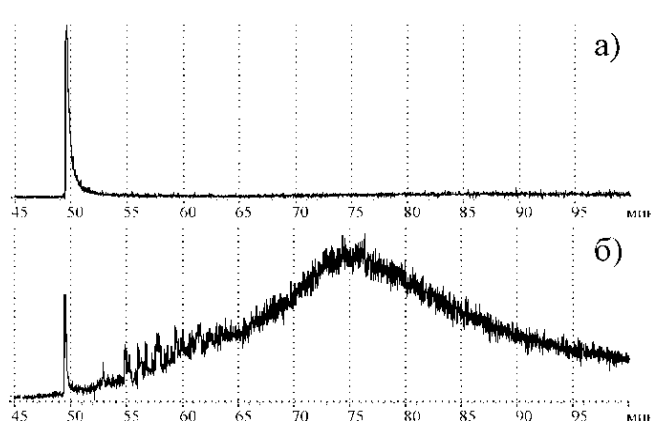
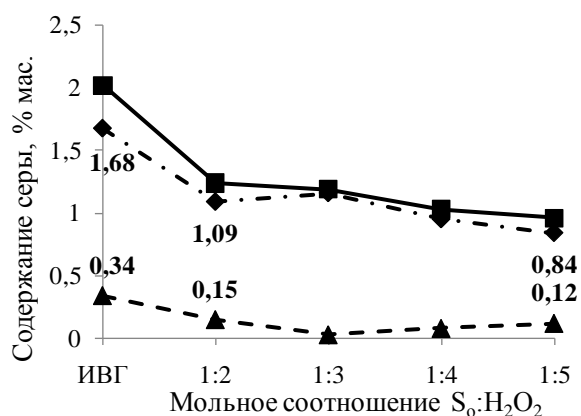


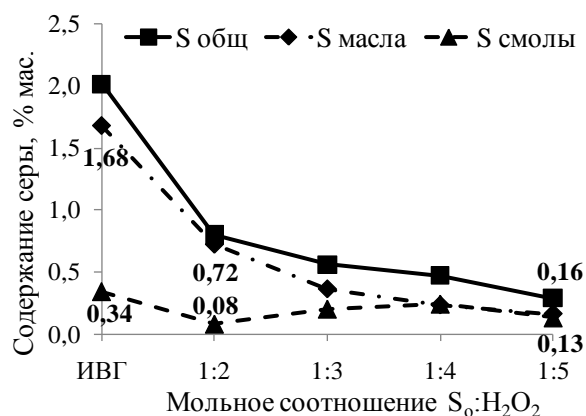
Рисунок 4 – Масс-фрагментограммы молекулярного иона ДБТ-сульфона m/z 216 а) модельной смеси и б) полярных продуктов ОВГ

Состав неполярных продуктов окисленного вакуумного газойля. Анализ

вещественного состава неполярных продуктов ОВГ показал, что увеличение мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ и изменение продолжительности окисления приводит к снижению содержания как масел, так и смолисто-асфальтеновых веществ газойля. Остаточное содержание серы в маслах снижается практически линейно (Рисунок 5): для стехиометрического мольного соотношения степень сероудаления составляет 57 % отн. при продолжительности процесса 180 мин. Добавление избытка окислителя ($S_0:H_2O_2=1:5$) позволяет снизить это значение еще на 33 % отн. за аналогичное время обработки. Полученные закономерности изменения содержания смол и количества серы в них указывают на то, что неподвергнувшиеся адсорбции окисленные производные серосодержащих соединений и ароматических углеводородов накапливаются в составе данных веществ.



а) Продолжительность окисления: 30 мин



б) продолжительность окисления: 180 мин

Рисунок 5 – Содержание серы в маслах, смолах и асфальтенах неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

Для исследования качественного состава сероароматических соединений вакуумного газойля были выделены концентраты полиароматических компонентов масел исходного образца и неполярных продуктов его окислительной модификации в оптимальных условиях. Такое деление позволило добиться лучшего разрешения пиков СС. В результате в составе данной фракции были идентифицированы (Рисунок 6а) дибензотиофен (ДБТ) и его

алкилзамещенных производные, а также бензоафтотиофен (БНТ) и его структурные изомеры – антра- и фенантротиофены. Показано, что окислительная модификация в сочетании с ЖАХ позволяет полностью удалить все обнаруженные СС, в частности, химически малоактивные С₂-гомологи ДБТ (Рисунок 6б). Полученный результат свидетельствует о высокой эффективности применения смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты при окислении серосодержащих компонентов ВГ.

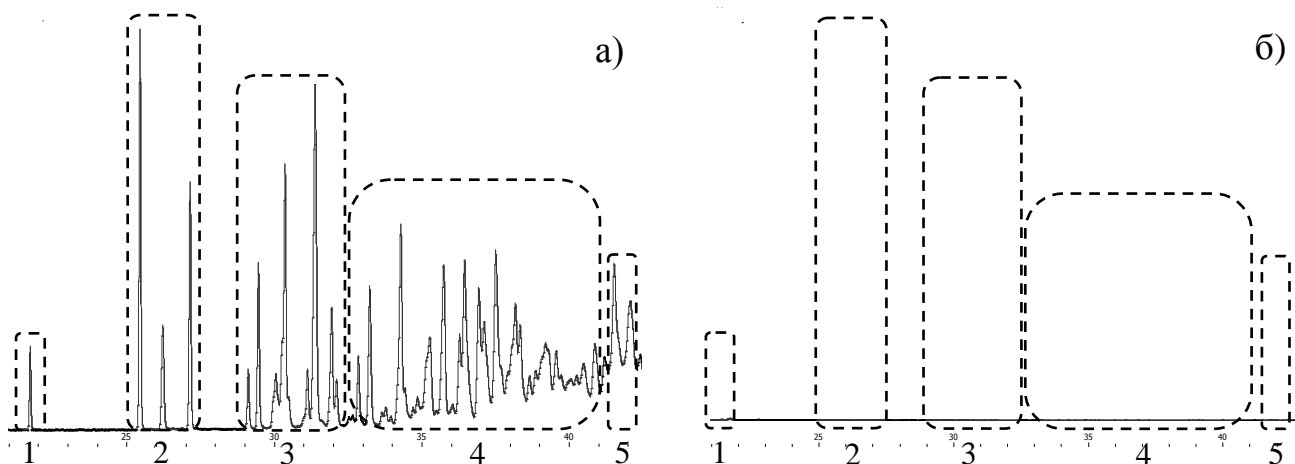


Рисунок 6 – Состав сероароматических соединений а) исходного и б) неполярных продуктов окисления вакуумного газойля (1 – ДБТ, 2 – С₁-ДБТ, 3 – С₂-ДБТ, 4 – С₃- и С₄-ДБТ, 5 – БНТ)

3.2 Обессеривание вакуумного газойля, сочетающее окисление и последующую термическую обработку.

Состав продуктов крекинга исходного вакуумного газойля. Показано, что компоненты исходного вакуумного газойля уже при 450 °С претерпевают глубокую термическую деструкцию с образованием продукта с высоким содержанием фракций, выкипающих до 360 °С (около 75 % мас. при крекинге в течение 60 мин, Таблица 2). Обусловленные газообразованием потери образца не превышают 3,3 % мас. Протекание последних стадий реакций конденсации по маршруту «масла→смолы→→асфальтены→кокс» практически не фиксируется – в составе жидких продуктов обнаруживается не более 0,1 % мас. асфальтенов, кокс отсутствует.

Таблица 2 – Состав продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Образец	Содержание, мас. %							
	Г ¹	Ж ² / S _o	К ³	М ⁴	С ⁵	А ⁶	НК-200 °С	200-360 °С
ИВГ	–	100,0 / 2,02	–	91,3	8,6	0,1	0,0	18,5
<i>Температура крекинга: 450 °С</i>								
60 мин	3,3	96,7 / 1,94	0	91,4	5,2	0,10	20,5	54,9
<i>Температура крекинга: 500 °С</i>								
60 мин	8,9	90,8 / 1,89	0,3	81,3	8,8	0,70	34,2	40,0

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

Увеличение температуры процесса на 50 °С приводит к углублению деструкции сырья: выход газа оказывается выше практически в три раза, содержание бензиновой фракции – на треть. Реакции конденсации ускоряются – возрастает доля смолисто-асфаль-

теновых веществ (САВ) в составе жидких продуктов (с 5,3 до 9,5 % мас.), образуются продукты уплотнения.

Для обеих серий экспериментов протекающие термические превращения практически не затрагивают серосодержащие компоненты: остаточное содержание серы после часовой термообработки при 500 °С составляет 1,89 % мас., т.е. степень сероудаления не превышает 6 % отн. Такая низкая глубина обессеривания обуславливает необходимость дополнительного облагораживания сырья.

Состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля.

Несмотря на то, что после термообработки ВГ наиболее качественные продукты (содержащие высокое количество дистиллятных фракций при минимальных выходах смол, газа и кокса), удается получить при 450 °С, крекинг ОВГ выполнялся при 500 °С (Таблица 3). Выбор условий обусловлен литературными данными о температурах разложения окисленных производных ароматических и серосодержащих соединений.

Таблица 3 – Состав продуктов крекинга окисленного в различных условиях ВГ

Образец	Содержание, % мас.							
	Г ¹	Ж ² / S ₀	К ³	М ⁴	С ⁵	А ⁶	НК-200 °С	200-360 °С
ИВГ	–	100,0 / 2,02	–	91,3	8,6	0,1	0,0	18,5
Условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин								
15 мин	5,0	95,0 / 1,62	0,0	88,9	6,0	0,1	23,3	54,3
60 мин	25,6	72,1 / 0,82	2,3	64,8	6,3	1,0	31,9	23,6
Условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин								
15 мин	4,5	95,1 / 1,20	0,4	78,1	15,8	1,1	21,2	45,7
60 мин	19,4	79,4 / 0,62	1,2	70,6	7,1	1,7	24,4	29,1

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

Показано, что даже непродолжительная предварительная окислительная модификация (30 мин) стехиометрическим количеством окислителя (S₀:H₂O₂=1:2) позволяет существенно снизить термическую стабильность всех компонентов вакуумного газойля, в том числе серосодержащих. Увеличение продолжительности крекинга данного образца ОВГ до 60 мин приводит к образованию около 81 % мас. суммарно газообразных продуктов и выкипающих до 360 °С дистиллятных фракций, что указывает на глубокую деструкцию образца. Кроме того, при этом наблюдается ускорение накопления продуктов уплотнения за счет конденсации САВ. Общее количество обусловленных газо- и коксообразованием потерь в рассматриваемом эксперименте в три раза превышает соответствующие значения, полученные после крекинга ИВГ в аналогичных условиях (27,9 и 9,2 % мас., соответственно).

При увеличении мольного соотношения S₀:H₂O₂ с 1:2 до 1:5 количество образовавшихся смолоподобных полярных продуктов окисления вакуумного газойля возрастает. Высокое содержание в крекируемой системе окисленных производных способствует активному протеканию реакций конденсации – при крекинге вакуумного газойля,

предварительно окисленного избытком окислителя, асфальтены и кокс образуются уже при продолжительности 15 мин (1,1 и 0,4 % мас., соответственно). Суммарный выход данных веществ после термообработки в течение 60 мин (2,9 % мас.) оказывается выше, чем при крекинге ИВГ в аналогичных условиях (1 % мас.), но ниже, чем после использования меньшего количества окислителя (3,3 % мас.). Доля образующихся дистиллятных фракций снижается с увеличением продолжительности термообработки.

Установлено, что использование стехиометрического количества окислителя позволяет разрушить в ходе термообработки до 59 % отн. серосодержащих компонентов (содержание серы снижается с 2,02 до 0,82 % мас.), после внесения в систему избытка окислителя дополнительно удаляется еще 10 % отн. серы (Таблица 3). Общее остаточное содержание данного гетероэлемента в жидких продуктах крекинга ОВГ в обеих сериях экспериментов оказывается ниже, чем в продуктах крекинга исходного газойля.

Полученные результаты подтверждают, что предварительное окисление, в особенности избытком смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты, позволяет вовлечь в реакции крекинга термически стабильные высокомолекулярные серосодержащие компоненты.

Анализ жидких продуктов крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля.

Структурно-групповой анализ смол. Проведен расчет структурно-групповых параметров смол вакуумного газойля и продуктов его крекинга (Таблица 4). Усредненная молекула смол исходного ВГ имеет молекулярную массу (ММ) 358 а.е.м. Состоит она из одного структурного блока m_a , содержащего не более двух сконденсированных ароматических и до трех нафтеновых колец. Величина σ_a (0,6) указывает на то, что в среднем на одно ароматическое кольцо приходится три-четыре заместителя (алкильный фрагмент и нафтеновое кольцо либо два нафтеновых кольца и т.д.). В половине усредненных молекул смол ИВГ присутствует не более чем по одному атому кислорода и серы.

После крекинга при 500 °С в течение 60 мин около половины усредненных молекул смол вакуумного газойля становятся двухблочными. При этом общее число колец в их структурах возрастает до шести – добавляется по одному ароматическому и нафтеновому кольцу, увеличивается и фактор ароматичности. Снижение C_{II} объясняется, вероятно, деструкцией алкильных заместителей с образованием компонентов фракций, выкипающих в интервалах НК-200 и 200-360 °С. Согласно распределению гетероатомов, частичной термической деструкции подвергаются серосодержащие фрагменты: по одному атому серы присутствует уже не в каждой второй, а только в каждой четвертой молекуле.

Предварительная обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя (мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:2$) сказывается только на глубине реакций

деалкилирования и дегидрирования, на что указывают снижение значения C_n и увеличение f_a . Остальные расчетные структурно-групповые характеристики молекул смол, выделенных из жидких продуктов термообработки данного образца ОВГ и ИВГ, имеют близкие значения.

Таблица 4 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул смол различных образцов вакуумного газойля

Показатель	исходные	Условия крекинга: 500 °С, 60 мин		
		Исходный ВГ	Окисленный ВГ (S _o :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин*)	Окисленный ВГ (S _o :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин*)
ММ	358	336	326	349
С	24,34	23,84	23,20	24,96
S	0,48	0,26	0,26	0,18
O	0,66	0,76	0,77	0,94
m _a	1,19	1,47	1,51	1,50
K _o	4,41	6,09	5,81	6,40
K _a	1,73	2,95	3,23	3,13
K _{нас}	2,68	3,14	2,58	3,28
f _a	31,87	56,44	63,31	57,71
C _a	7,76	13,45	14,69	14,40
C _n	11,05	9,54	8,03	9,79
C _n	5,54	0,85	0,49	0,77
σ _a	0,61	0,45	0,42	0,43

*условия окисления вакуумного газойля

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o, K_a, K_{нас} – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a – доля атомов углерода в ароматических структурах; C_a, C_n, C_n – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; σ_a – степень замещенности ароматических ядер

ММ смол выделенных из жидких продуктов крекинга ВГ, обработанного избытком окислителя, оказывается выше, по сравнению со смолами продуктов термообработки газойля, характеризующегося меньшей глубиной окисления. Вероятно, избыток кислорода (по одному такому атому содержится уже в каждой молекуле) способствует более глубокому окислению серосодержащих фрагментов, и, как следствие, удалению большего их количества (по одному атомы серы остается лишь в каждой пятой молекуле). При этом насыщенные структуры, на деструкцию которых требуется больше энергии, чем на удаление фрагментов, содержащих связь S=O, затрагиваются в меньшей степени.

Сравнительный анализ расчетных структурно-групповых характеристик смол жидких продуктов крекинга различных образцов вакуумного газойля позволил выявить, что предварительная окислительная модификация не оказывает влияния на блочность, кольцевой состав и степень замещенности ароматических ядер их молекул. Однако, внесение в систему кислорода приводит к увеличению их фактора ароматичности. При этом в составе данных компонентов указанный гетероатом накапливается только в случае использования большого избытка окислительной смеси.

Анализ продуктов уплотнения крекинга окисленного вакуумного газойля. Согласно представленным в Таблице 5 данным, содержание серы в продуктах уплотнения, полученных при крекинге предварительно обработанного стехиометрическим количеством окислителя ВГ, в полтора раза выше, чем после применения избытка окисляющей смеси. Предположительно, меньшая глубина окисления серосодержащих компонентов приводит к образованию продуктов, склонных к реакциям конденсации, тогда как использование избытка окислителя – термически нестабильных производных СС. Соответственно, выход кокса (Таблица 3) и содержание серы в нем в первом случае оказывается выше.

Таблица 5 – Содержание серы в коксе крекинга ОВГ (условия крекинга: 500 °С, 60 мин)

Образец (условия окисления)	$S_o / S_{\text{на выход кокса}}$, % мас.
$S_o:H_2O_2=1:2$, 30 минут	4,92/0,11
$S_o:H_2O_2=1:5$, 90 минут	3,32/0,04

Нормирование содержания серы на выход кокса в соответствии с материальным балансом крекинга ОВГ (Таблица 3) указывает на то, что в зависимости от используемого при предварительной обработке мольного соотношения окислительной смеси в состав продуктов уплотнения попадает всего от 2 до 5,4 % от исходного количества данного гетероэлемента. На долю жидких продуктов при этом приходится 30,7 (при применении $S_o:H_2O_2=1:5$) и 40,6 % ($S_o:H_2O_2=1:2$) серы (Таблица 3). Обобщая полученные результаты можно сделать вывод о том, что при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля основная доля данного гетероэлемента удаляется через образование сернистых газов.

3.3. Раздельный крекинг компонентов окисленного вакуумного газойля.

Глубже изучить термические превращения окисленных компонентов ВГ (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:5$) позволило внедрение промежуточного этапа хроматографического разделения ОВГ на полярные и неполярные продукты. Далее каждая из фракций подвергалась термообработке раздельно.

Результаты вещественного анализа (Таблица 6) свидетельствуют, что жидкостно-адсорбционное разделение проведено достаточно полно: неполярные компоненты на 95,5 % мас. состоят из масел, тогда как в составе ПП определяется 95,2 % мас. смол. При этом в полярных продуктах концентрируется около 86 % отн. серы. Стоит отметить, что полосы поглощения функциональных групп образующихся сульфонов и карбоновых кислот, отмеченные на Рисунке 4б, присутствуют только на ИК-спектре указанной фракции. В совокупности полученные данные подтверждают, что образующиеся при окислении высокомолекулярных серосодержащих компонентов производные по своим физико-химическим свойствам, а именно по полярности, схожи со смолами, благодаря чему их успешно удается выделить методом ЖАХ в составе полярных продуктов.

Таблица 6 – Характеристика неполярных и полярных продуктов окисления в оптимальных условиях вакуумного газойля

Образец	Содержание, % мас.				
	Выход	S_o / S_o^*	Вещественный состав		
			Масла	Смолы	Асф.
НП	74,3	0,36 / 0,27*	95,5	4,5	отс.
ПП	25,7	6,81 / 1,75*	2,9	95,2	1,9

*Содержание серы, нормированное на выход компонента после ЖАХ

На основании материального баланса крекинга НП и ПП (Рисунок 1) и качества получаемых жидких продуктов (содержания и степени обессеривания дистиллятных фракций), определены оптимальные условия проведения процесса для каждого типа компонентов. Установлено, что для крекинга неполярных продуктов (Таблица 7) такими условиями являются температура процесса 500 °С и продолжительность 20 мин: достигается глубокая деструкция компонентов масел без существенных потерь, обусловленных газо- и коксообразованием. При этом остаточное содержание серы в полученных образцах составляет 0,3 % мас. (0,22 % мас. после нормирования на выход НП после ЖАХ).

Таблица 7 – Материальный баланс крекинга неполярных и полярных продуктов

Образец	Содержание, % мас.							
	Γ^1	$\text{Ж}^2 / S_o$	К^3	М^4	С^5	А^6	НК-200 °С	200-360 °С
НП	–	– / 0,37	–	95,5	4,5	–	отс.	25,7
500 °С, 20 мин	0,3	99,7 / 0,30	0,0	95,0	4,57	0,13	43,6	39,6
ПП	–	– / 6,86	–	2,9	95,2	1,9	отс.	отс.
450 °С, 30 мин	11,4	82,0 / 2,97	6,6	53,3	20,0	8,7	32,6	16,5

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

Крекинг полярных компонентов ОВГ, представляющих особый интерес, приводит к их глубокой деструкции с образованием газообразных продуктов и практически отсутствующих в исходном образце масел и дистиллятных фракций. Из-за избытка кислорода в системе значительно ускоряются реакции конденсации по маршруту «смолы → асфальтены → кокс» – на образование наиболее высокомолекулярных веществ (асфальтенов и кокса) расходуется до 20,5 % мас. образца. Оптимальными условиями термообработки ПП являются температура процесса 450 °С и продолжительность 30 мин, при которых удается разрушить три четверти смол и смолоподобных продуктов окисления, получив около 50 % мас. дистиллятных фракций. Остаточное содержание серы в жидких продуктах при этом составляет 2,97 % мас. (0,76 % мас. после нормирования на выход ПП после ЖАХ).

Анализ жидких продуктов крекинга полярных продуктов ОВГ.

Структурно-групповой анализ смол продуктов крекинга полярных компонентов.

Масса усредненной молекулы смол полярных продуктов окисления ВГ (Таблица 8), практически не изменяется по сравнению со средней молекулой смол ИВГ (359 и 358 а.е.м., соответственно).

Таблица 8 – Структурно-групповые параметры полярных компонентов ОВГ и смол жидких продуктов их крекинга

Показатель	Полярные продукты	Условия крекинга:	
		450 °С, 30 мин	500 °С, 30 мин
ММ	359	327	314
С	22,54	21,44	21,88
S	0,76	0,56	0,38
O	1,78	1,41	0,77
m_a	1,06	1,25	1,43
K_o	3,47	4,71	5,13
K_a	1,23	1,98	2,81
$K_{нас}$	2,24	2,73	2,33
f_a	24,09	41,72	58,64
C_a	5,43	8,95	12,83
C_n	9,02	11,09	8,27
C_p	8,09	1,41	0,78
σ_a	0,63	0,51	0,44

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a – доля атомов углерода в ароматических структурах; C_a , C_n , C_p – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; σ_a – степень замещенности ароматических ядер

Увеличение температуры процесса с 450 до 500 °С при аналогичной его продолжительности приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол. За счет ускорения реакций дегидрирования, деалкилирования и циклизации возрастает степень ароматизации молекул (увеличивается f_a), а также снижается количество углерода, приходящегося на алифатические фрагменты и нафтеновые кольца. Остаточное содержание кислорода в структуре данных смол и смол продуктов термообработки ИВГ при 500 °С в течение часа характеризуется близкими значениями, что, предположительно, указывает на то, что образовавшиеся после окислительной модификации фрагменты, содержащие связи S=O и C–O, удаляются практически полностью уже при меньшей продолжительности крекинга. Таким образом, после хроматографического разделения ОВГ на полярные и неполярные продукты окисления (т. е. в отсутствие насыщенных соединений) кислородсодержащие фрагменты полученных производных удаляются эффективнее.

Анализ продуктов уплотнения крекинга ПП. Данные таблицы 9 свидетельствуют о том, что при температуре процесса 450 °С в состав кокса попадает около 23 % от всей серы, сконцентрированной в составе ПП (0,41 из 1,75 % мас. с учетом выхода данной фракции после ЖАХ), тогда как при 500 °С – 33 %. Принимая во внимание тот факт, что

Окислительная модификация закономерно оказывает влияние на распределение гетероатомов в расчетной структуре данных компонентов. Тогда как для смол ИВГ (Таблица 4) один атом кислорода приходится на одну из двух молекул смол, для ПП по два таких атома присутствует уже в каждой усредненной структуре.

Снижение фактора ароматичности (на 8 %) в совокупности с увеличением количества углерода в парафиновых фрагментах и содержания атомов серы косвенно указывает на то, что окислению подверглись алкилпроизводные ароматических и серосодержащих (например, дибензотиофенов и бензонафтофенов) соединений.

образующиеся в первом случае продукты уплотнения содержат в себе в два раза больше серы при их меньшем общем выходе, можно сделать вывод о том, что температуры 450 °С недостаточно для глубокой деструкции окисленных серосодержащих фрагментов компонентов ПП. В результате, они в первую очередь вступают в реакции конденсации с образованием кокса. При 500 °С указанные структурные фрагменты преимущественно разрушаются с образованием газообразных продуктов.

Таблица 9 – Содержание серы в коксе крекинга полярных компонентов ОВГ

Условия крекинга		$S_o / S_{\text{на выход кокса}}, \% \text{ мас.}$
450 °С	30 мин	6,25/0,41
500 °С	30 мин	3,49/0,59

Кинетика образования и расходования сероароматических соединений при крекинге вакуумного газойля до и после окисления. Более подробно рассмотреть влияние условий окисления на закономерности термических превращений серосодержащих компонентов исследуемого вакуумного газойля позволило решение обратной кинетической задачи – определение констант скоростей образования и расходования рассматриваемых СС на основании полученных экспериментальных данных. Согласно литературным данным, реакции термического разложения сложных молекул описываются кинетическим уравнением первого порядка $\omega_i = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$, где ω – скорость химической реакции, C_A – концентрация соединения, k – константа скорости. Подтверждение порядка реакции было проведено графическим методом – построением зависимости $\ln C = f(t)$.

Предложена формализованная схема превращений высокомолекулярных серосодержащих компонентов в сероароматические соединения меньшей молекулярной массы, в частности тиофен, бензо- и дибензотиофен и их гомологи (Рисунок 7), включающая в первом случае простую термообработку ИВГ и во втором – его окисление и последующий крекинг. Принятые допущения представленной модели: реакции крекинга являются мономолекулярными и протекают независимо друг от друга (т.е. величина константы их скорости не зависит от того, протекают ли в данной системе одновременно другие реакции).

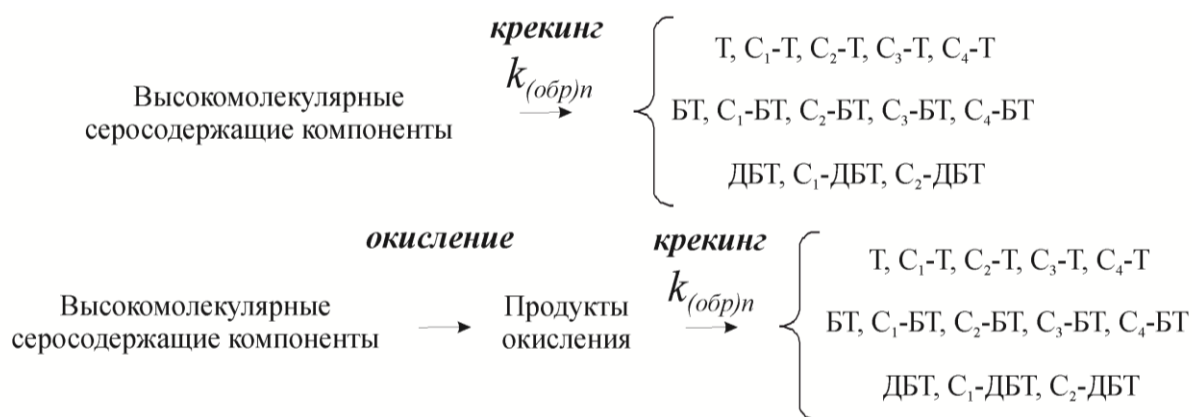


Рисунок 7 – Формализованная схема образования гомологов тиофена при крекинге исходного и окисленного вакуумного газойля

На основании расчетов структурно-групповых параметров (Таблица 8) и данных ИК-спектроскопии исходных полярных продуктов ОВГ, было построено несколько вариантов их усредненных молекул – окисленных селективно по атому серы сульфонов и таких, где окислению подверглись другие фрагменты – например, алифатические (Рисунки 8, 9).

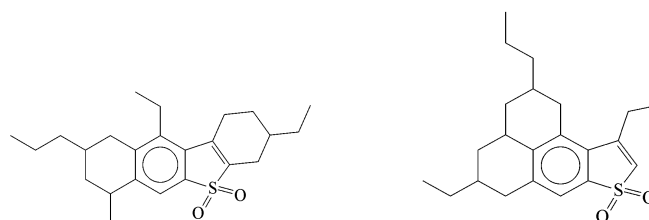


Рисунок 8 – Гипотетические молекулы высокомолекулярных сульфонов

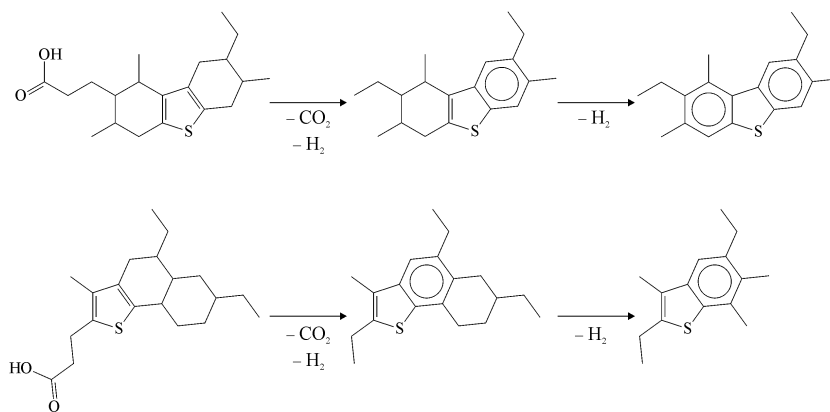


Рисунок 9 – Механизм образования гомологов бензо- и дибензотиофена из окисленных высокомолекулярных соединений вакуумного газойля

Для превращений последних предложен механизм, включающий термическую деструкцию, реакции дегидрирования, деалкилирования и декарбоксилирования, в результате протекания которых могут образоваться Т, БТ, ДБТ (Рисунок 9). Стоит отметить, что вакуумный газойль является сложной многокомпонентной системой, поэтому предложенные структуры и механизмы являются гипотетическими.

В соответствии с литературными данными принято еще одно допущение кинетики крекинга ОВГ и его полярных компонентов: высокомолекулярные сульфоны при нагревании в присутствии образующегося при крекинге вакуумного газойля водорода расходуются полностью, элиминируя при этом SO_2 .

Предполагается, что появление в составе жидких продуктов крекинга тиофенов, бензо- и дибензотиофенов обусловлено деструкцией нестабильного обрамления соответствующих структур высокомолекулярных серосодержащих компонентов. Кроме того, данные соединения могут образовываться в результате циклизации алкильных фрагментов и дегидрирования насыщенных колец расположенных в α - и β -положениях по отношению к серосодержащему кольцевому фрагменту.

Далее был произведен расчет концентраций тиофенов, бензотиофенов, дибензотиофенов и построены их кинетические кривые как функция $C = f(t)$. Вид данных кривых (Рисунок 10) свидетельствует о том, что предварительное окисление оказывает влияние на скорость образования рассматриваемых сероароматических соединений: в общем случае можно отметить, что сдвигаются либо пропадают точки экстремумов (для тиофена и

его С₁- и С₂-гомологов), некоторые зависимости меняются на обратные (например, если при крекинге ИВГ С₂-БТ накапливаются на протяжении всего процесса, то при термообработке ОВГ расходуются уже после 30 мин крекинга).

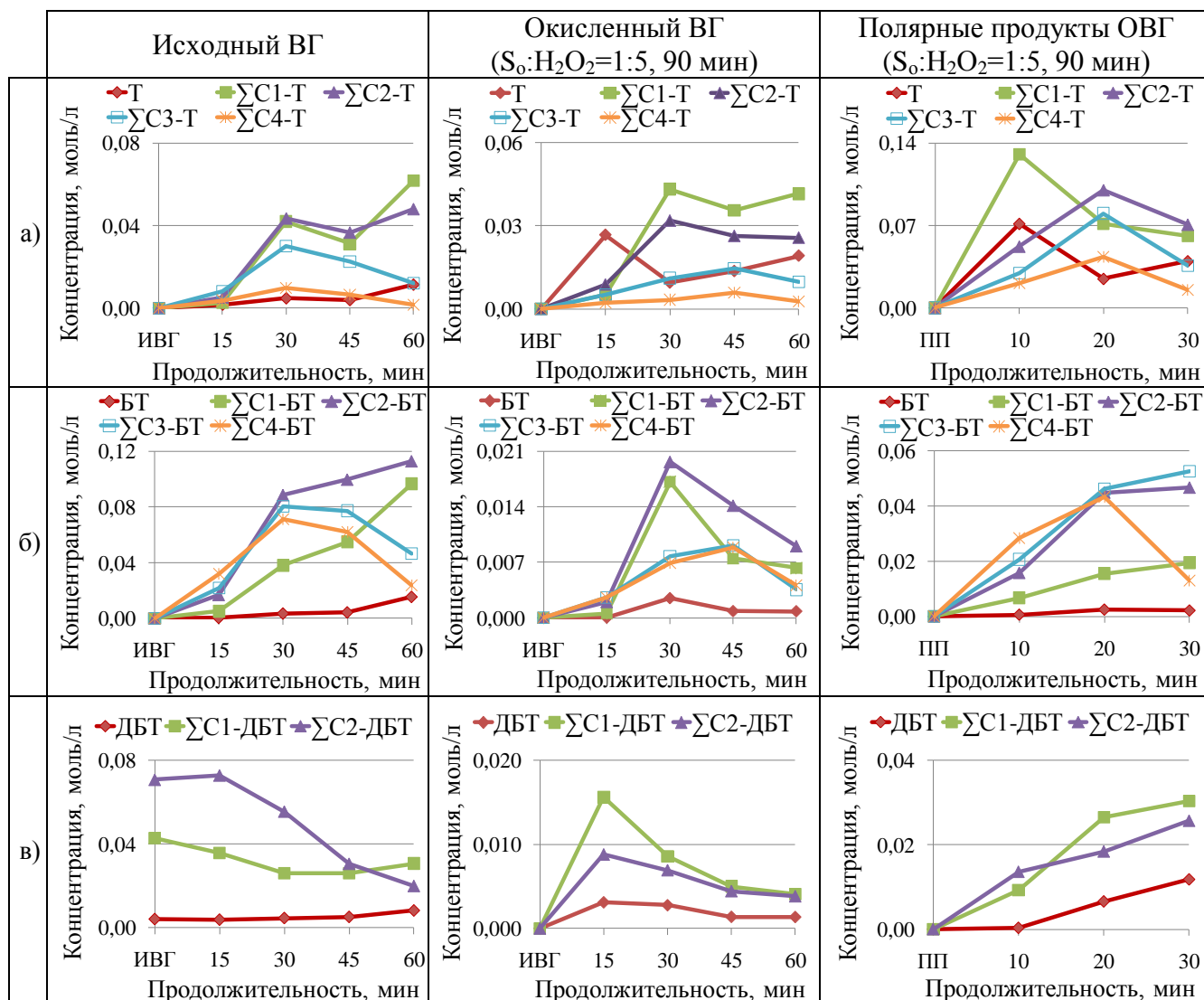


Рисунок 10 – Кинетические кривые а) тиофенов, б) бензо- и в) дибензотиофенов крекинга различных образцов вакуумного газойля (Т_{кр} - 500 °С)

Исходные точки кинетических кривых образования гомологов дибензотиофена различны: в исходном газойле данные соединения присутствуют, после окисления все дибензотиофены преобразуются в сульфоны.

Далее для каждого рассматриваемого промежутка времени был выполнен расчет констант скоростей образования (k_o) рассматриваемых сероароматических соединений и расходования ДБТ и его С₁- и С₂-производных по уравнению $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{S_0}}{C_S}$, где t – продолжительность крекинга; C_{S_0} – исходная концентрация серосодержащего соединения S; C_S – концентрация серосодержащего соединения S в момент времени t .

Установлено, что константы образования сероароматических соединений ряда тиофена, присутствующих в жидких продуктах крекинга ИВГ, увеличиваются в следующем

ряду: «C₂-ДБТ < C₁-ДБТ < ДБТ < C₄-БТ < C₄-Т < C₂-БТ < C₃-БТ < C₃-Т < C₁-БТ < БТ». Т.е. быстрее всего образуются гомологи бензотиофена. Такой результат позволяет предполагать, что тиофеновый фрагмент в структуре большинства исходных высокомолекулярных серосодержащих компонентов сопряжен хотя бы с одним ароматическим кольцом. То, что быстрее образуются производные БТ с меньшим числом алкильных заместителей (C₁- и C₂-) обусловлено деалкилированием как исходных высокомолекулярных соединений, так и соответствующих СС с большим их числом (C₃- и C₄-).

После предварительного окисления стехиометрическим количеством окислителя ряд приобретает вид: «ДБТ ≈ C₁-ДБТ < C₂-ДБТ < БТ < C₄-Т < C₂-БТ < C₃-Т». Быстрее образуются серосодержащие соединения с большим числом атомов углерода в алкильных заместителях. Вероятно, такая модификация повышает вероятность образования более замещенных СС.

Константы накопления СС, образующихся при крекинге вакуумного газойля, обработанного избытком окисляющей смеси, возрастают в порядке: «Т < C₄-Т < C₃-Т < < C₄-БТ < C₃-БТ < C₂-Т < C₂-БТ < C₁-БТ». Подобная закономерность также подтверждает высказанное выше предположение. Внесение в систему избытка окислителя ускоряет образование менее замещенных гомологов тиофена.

Удаление из ОВГ неполярных компонентов позволяет получить следующий ряд константы образования СС: «Т < C₂-ДБТ < C₄-БТ < C₂-Т < C₃-БТ < C₄-Т < C₁-БТ < C₂-БТ < < C₁-ДБТ < C₃-Т < БТ < ДБТ». Приведенная закономерность не позволяет сделать выводов о влиянии на скорость образования данных соединений каких-либо конкретных факторов, а также выявить структурные аналогии (число ароматических колец и алкильных заместителей) компонентов, образующихся с более высокой скоростью.

Согласно литературным данным, термообработка дибензотиофена может приводить к образованию углеводородов и серосодержащих соединений как меньшей, так и большей молекулярной массы. Соответственно, для ДБТ и его гомологов были посчитаны константы расходования (k_p) с тем допущением, что реакции их деструкции являются мономолекулярными, протекают параллельно и порядок превращений по каждому из маршрутов одинаков.

Были выявлены следующие закономерности изменения констант и, соответственно, скорости расходования дибензотиофенов и его гомологов:

- Дибензотиофены при крекинге исходного вакуумного газойля расходуются тем быстрее, чем больше в их структуре алкильных заместителей, т.е. величина соответствующих k_p увеличивается в ряду «ДБТ* < C₁-ДБТ < C₂-ДБТ»;
- Аналогичной закономерностью описывается изменение скоростей деструкции дибензотиофенов после обработки вакуумного газойля стехиометрическим

количеством окислителя – «ДБТ* < C₁-ДБТ < C₂-ДБТ». Однако, значения констант становятся больше на порядок, т.е. скорость расходования данных соединений существенно возрастает;

- Химическая модификация вакуумного газойля избытком окислителя, как отмечалось ранее, исключает протекание реакций образования данных соединений – наблюдается убыль их содержания на протяжении всего рассматриваемого процесса. Значения k_p при этом увеличиваются в ряду: «ДБТ < C₂-ДБТ < C₁-ДБТ». Стоит отметить, что скорость их расходования в три-пять раз ниже, чем при использовании меньшего количества окислителя, но в полтора-два раза выше относительно значений, полученных при крекинге ИВГ
- В отсутствие в системе неполярных компонентов расходования ДБТ на рассматриваемом временном промежутке зафиксировать не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что оптимальными условиями окисления вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются мольное соотношение S₀:H₂O₂=1:5, комнатная температура и продолжительность процесса 90 мин. Окислительная модификация в данных условиях позволяет при последующей адсорбционной очистке полностью удалить такие сероароматические соединения как гомологи дибензотиофена, а также бензонафто-, антра- и фенантротиофены.
2. Подтверждено, что предварительная окислительная модификация смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля, тем самым способствуя увеличению степени его обессеривания при крекинге практически в десять раз (с 6,4 до 66,8 % отн.).
3. Впервые показано, что обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя в сочетании с последующим крекингом оказывается эффективным методом получения дополнительных количеств дистиллятных фракций с низким содержанием дибензотиофена и его гомологов, в частности наиболее химически стабильной группы изомеров C₂-ДБТ. При использовании избытка окислительной смеси достигается высокая степень общего обессеривания, остаточное содержание гомологов ДБТ в конечном продукте при этом оказывается выше
4. Появление в составе жидких продуктов крекинга тиофена и бензотиофенов, а также дополнительных количеств дибензотиофена и его производных обусловлено деструкцией высокомолекулярных серосодержащих соединений, в которых окислению подверглось обрамление тиофенового фрагмента, а также циклизацией алкильных заместителей и

дегидрированием насыщенных колец расположенных в α - и β -положениях по отношению к нему.

5. Впервые установлено, что константы образования сероароматических соединений ряда тиофена, идентифицированных в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля, увеличиваются в ряду: «С₂-ДБТ < С₁-ДБТ < ДБТ < С₄-БТ < С₄-Т < С₂-БТ < С₃-БТ < С₃-Т < С₁-БТ < БТ». Предварительное окисление ВГ стехиометрическим количеством окислителя приводит к изменению их значений: «ДБТ \approx С₁-ДБТ < С₂-ДБТ < БТ < С₄-Т < С₂-БТ < С₃-Т». После обработки ВГ избытком окисляющей смеси скорость образования рассматриваемых СС при крекинге меняется следующим образом: «Т < С₄-Т < С₃-Т < С₄-БТ < С₃-БТ < С₂-Т < С₂-БТ < С₁-БТ». При отдельном крекинге полярных продуктов окисления серосодержащих компонентов ряд изменения k_o имеет вид: «Т < С₂-ДБТ < С₄-БТ < С₂-Т < С₃-БТ < С₄-Т < С₁-БТ < С₂-БТ < С₁-ДБТ < С₃-Т < БТ < ДБТ».

6. Впервые установлено, что значения констант реакций расходования дибензотиофенов при крекинге исходного и обработанного стехиометрическим количеством окислителя вакуумного газойля увеличиваются вместе числом алкильных заместителей в их структуре: «ДБТ < С₁-ДБТ < С₂-ДБТ». Однако, подобная химическая модификация приводит к ускорению убыли данных соединений в 4-11 раз. После обработки избытком окислительной смеси k_p дибензотиофенов при крекинге увеличиваются в ряду: «ДБТ < С₂-ДБТ < С₁-ДБТ», их значения при этом возрастают не более чем в полтора-два раза относительно крекинга ИВГ. При раздельном крекинге полярных и неполярных компонентов рассматриваемые соединения накапливаются в составе жидких продуктов крекинга на протяжении всего процесса.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Иовик, Ю.А.** Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля / Ю.А. Иовик, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – 2018. – Т. 329. – № 11. – С.52-60.
2. **Iovik, Yu.A.** Chemical transformations of sulfur-containing components of vacuum distillate in the course of combined thermo-oxidative treatment / Y.A. Iovik, E.B. Krivtsov // Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, Tomsk, October 1–5, 2018. – AIP Conference Proceeding, 2018. – V. 2051. – P. 020107.
3. **Iovik, Yu.A.** Composition of products of cracking of oxidized sulfur-containing vacuum gasoil components / Y.A. Iovik, E.B. Krivtsov, A.K. Golovko // Proceedings of the International Conference on the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and

Reliable Structures, Tomsk, October 1-5, 2019. – AIP Conference Proceeding, 2019. – V. 2167. – P. 020394.

4. **Иовик, Ю.А.** Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля / Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 377-383.

5. **Иовик, Ю.А.** Влияние добавки НПП Мо на состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля / Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. – Т. 28. – № 4. – С. 439-448.

6. Способ переработки вакуумного газойля : пат. 2722103 С1 Рос. Федерация, МПК С 10 G 11/02, С 10 G 27/04, С 10 G 17/02, С 10 G 9/00, С 10 G 25/00 / **Иовик Ю.А.**, Кривцов Е.Б.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИХН СО РАН. – № 2019136845 , заявл. 15.11.2019; опубл. 26.05.2020, Бюл. № 15. – 7 с.

7. **Иовик, Ю.А.** Влияние окислительной модификации на кинетику образования гомологов тиофена при крекинге вакуумного газойля / **Иовик Ю.А.**, Кривцов Е.Б. // Материалы XI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 28 сентября-2 октября 2020 г. – С. 145.

Автор выражает особую благодарность и признательность д-ру хим. наук Т.А. Сагаченко, канд. хим. наук Г.С. Певневой, канд. хим. наук Н.Н. Свириденко, а также сотрудникам лаборатории углеводов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН.