

УДК 665.642.2, 665.642.3

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

© 2023 г. Н. Н. Свириденко^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**}, Н. Г. Воронцовская^{1,***}, И. С. Король^{2,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

² ФГБУН Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

***e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

****e-mail: korolis@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние бутилбромида на термические превращения тяжелой нефти Кармальского месторождения (Республика Татарстан) в присутствии иницирующей добавки – *n*-бутилбромида. Показано, что добавка бутилбромида увеличивает выход бензиновых и дизельных фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов. Установлено, что почти весь бром из бутилбромида при крекинге тяжелой нефти попадает в продукты уплотнения, а бутильный радикал – в состав газообразных продуктов. Отмечено, что в присутствии бутилбромида меняется направленность термических превращений углеводородов. Существенно возрастает количество низкомолекулярных алканов и изопреноидов, уменьшается содержание циклогексанов и циклопентанов, происходит полная деструкция три-, тетра- и пентациклических насыщенных углеводородов по сравнению с исходной нефтью.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, смолы, асфальтены, иницирующая добавка, бутилбромид, углеводороды, превращения, крекинг*

DOI: 10.31857/S0023117723020147, EDN: CBKSKB

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти содержат высокие количества нежелательных компонентов: асфальтенов, серы, азота и металлов [1], которые при первичной переработке сырья концентрируются в нефтяных остатках [2] и усложняют их дальнейшее использование ввиду образования продуктов уплотнения, необходимости использования жестких условий проведения процессов переработки, дезактивации катализаторов [3] и т.д.

Одним из способов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смол и асфальтенов в низкомолекулярные компоненты, снизив тем самым эти нежелательные последствия, является иницированный крекинг в присутствии органических веществ (инициаторов) [4, 5]. Кроме того, иницированный крекинг проводится в присутствии доноров водорода, в качестве которых используют нафтеноароматические соединения, такие как тетралин и т.д. [6].

Ранее было показано [7], что добавка *n*-бутилбромида в количестве 0.71% способствует увеличению выхода низкомолекулярных углеводоро-

дов за счет глубокой деструкции смол в процессе крекинга деасфальтизированной нефти Усинского месторождения, поэтому целью данной работы было изучение превращения компонентов тяжелой нефти в процессе крекинга в зависимости от количества иницирующей добавки *n*-бутилбромида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая кармальская нефть (республика Татарстан), основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Сырье характеризуется высоким содержанием серы ($S_o = 37000 \text{ ppm}$) и смолисто-асфальтеновых веществ (более 30 мас. %), и низким выходом дистиллятных фракций, выкипающих до 360°C (41.3 мас. %).

Крекинг тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклава объемом 12 см³. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450°C в течение 100 мин. Данные условия являются оптимальны-

Таблица 1. Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Показатель	Нефть
Атомное отношение Н/С	1.71
Массовая доля S, ppm	37000
Плотность, кг/м ³	955.9
Кинематическая вязкость, сСт	1609.0
Фракционный состав, мас. %	
НК-200°C	6.7
200–360°C	34.6
>360°C	58.7
Вещественный состав, мас. %	
Масла	70.3
Смолы	24.5
Асфальтены	5.2

ми. Количество иницирующей добавки – бутилбромид (C_4H_9Br) линейного строения, составляло от 0.29 до 1.43 мас. %. При выборе количества добавки руководствовались ранее полученными экспериментальными данными [7], а также предполагали, что вследствие высокой реакционной способности бутилбромида его количество в реакционной среде, превышающее 1.5 мас. %, может привести к нежелательным последствиям. Для подтверждения негативного влияния добавки в количествах выше 1.5 мас. %, был проведен крекинг с добавкой 7.14 мас. % C_4H_9Br .

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса. Гексановый раствор присоединяли к

деасфальтенизованному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку CR-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C_8-C_{40} SIGMA Aldrich.

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе “Кристалл-5000” согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C_1-C_6 проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak R (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) состава масел проведен на квадрупольной системе Shimadzu GCMS-QP5050A с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для разделения компонентов использована капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенного слоя 5% фенил – 95% диметилполисилоксана – 0.25 μ m. Газ-носитель – гелий. Деление потока 1:12. Анализ проводили в режиме работы детектора Scan (полное сканирование ионов в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) при программировании температуры, начиная с 80 до 290°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 мин. Ионизирующее напряжение – 70 eV, температура инжектора и интерфейса 290°C. Сбор и обработка данных проводились с помощью про-

Таблица 2. Материальный баланс и состав жидких продуктов крекинга тяжелой нефти

Содержание, мас. %	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Количество добавки бутилбромида, мас. %			
			0.29	0.71	1.43	7.14
“Кокс”	–	2.0	2.7	3.2	3.8	13.3
Газ	–	1.8	3.8	4.1	5.9	11.5
ЖП	100	96.2	93.5	92.7	91.0	75.2
М	70.3	72.9	77.9	80.6	80.5	67.9
С	24.5	17.9	12.8	9.6	7.9	6.4
А	5.2	5.4	2.8	2.5	2.6	0.9
Фракционный состав, мас. %						
НК-200 °С	6.7	12.7	16.3	25.6	21.5	н/о
200–360 °С	34.6	39.4	42.9	45.6	39.9	н/о
>360 °С	58.7	44.1	34.3	21.6	29.6	н/о

Примечание. ЖП – жидкие продукты; М – масла; С – смолы; А – асфальтены.

граммы *GCMSsolution*. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках *NIST*. Относительное содержание идентифицированных соединений рассчитывалось как отношение площади пика компонента на масс-фрагментограмме к сумме площадей пиков на масс-фрагментограммах всех идентифицированных соединений.

Определение содержания серы в жидких образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “*Спектроскан S*” (ГОСТ Р 51947-2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.002 до 5%.

Определение содержания серы и брома в продуктах уплотнения проводили с помощью волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра последовательного анализа *ARL Perform'X 4200* (*Thermo Fisher Scientific*), расчет и обработку результатов проводили с помощью программы *Oxsas* методом *UniQuant*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав жидких продуктов крекинга тяжелой нефти представлен в табл. 2. Установлено, что крекинг нефти без добавки способствует образованию дополнительных количеств масел за счет деструкции смол, содержание которых снизилось на 6.6 мас. %. Добавка бутилбромида способствует ускорению реакций деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, за счет чего линейно увеличивается выход газа и продуктов уплотнения. Увеличение количества добавки в ряду 0.29% → 0.71% → 1.43% → 7.14% позволяет снизить суммарное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов с 29.7 до 7.3 мас. %, а

содержание масел увеличивается на 7–10 мас. % по сравнению с исходным сырьем (табл. 2). Исключение составляет эксперимент с добавкой 7.14% бутилбромида, в котором выход масел на 2.4 мас. % меньше, чем в исходной нефти.

Проведение крекинга нефти в присутствии добавки бутилбромида приводит к ускорению газо- и коксообразования (табл. 2). С увеличением количества внесенной добавки бутилбромида выход газов и продуктов уплотнения увеличивается ~ в 6.3 и 6.6 раза по сравнению с крекингом без добавки, что согласуется с результатами, представленными в работе [5]. При этом наибольший выход бензиновой (НК-200 °С) и дизельной (200–360 °С) фракций достигается при крекинге с 0.71 мас. % бутилбромида. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к снижению выхода светлых фракций. Фракционный состав жидких продуктов крекинга с добавкой 7.14% C_4H_9Br не определялся вследствие минимального выхода жидких продуктов (75.2 мас. %), что не удовлетворяет цели исследования – увеличению выхода светлых фракций (табл. 2). Таким образом, исходя из полученных данных (табл. 2), оптимальным количеством бутилбромида является 0.71 мас. %.

Значения атомного отношения Н/С отражают степень водородной ненасыщенности компонентов сырья. По данному отношению косвенно можно определить тип реакций, протекающих при крекинге нефти. Как видно из табл. 3, наблюдающаяся при добавлении C_4H_9Br трансформация смол и асфальтенов обусловлена реакциями дегидрирования и деалкилирования, что отражается на снижении Н/С в их молекулах. Атомное отношение Н/С в смолах снижается в ряду: исходные (1.29) ⇒ крекинг (1.19) ⇒ крекинг с добавкой 0.29 мас. % бутилбромида (1.15) ⇒ крекинг с

Таблица 3. Атомное отношение Н/С в смолах и асфальтенах, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга

Компонент	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Количество добавки бутилбромид, мас. %		
			0.29	0.71	1.43
Смолы	1.29	1.19	1.15	1.12	1.20
Асфальтены	1.23	1.30	0.92	0.90	0.97

добавкой 0.71 бутилбромид (1.12). Для асфальтенов наибольшее значение Н/С имеют асфальтены крекинга без добавки, но также как и для смол этот параметр снижается при проведении крекинга в присутствии бутилбромида. Увеличение количества добавки до 1.43 мас. % приводит к увеличению соотношения Н/С в смолах и асфальтенах. Вероятно, это обусловлено тем, что при данном количестве добавки скорость образования смол и асфальтенов из углеводородов ускоряется.

Одной из негативных характеристик тяжелого углеводородного сырья является повышенное содержание в нем серы, поэтому при изучении процессов крекинга особое внимание уделяется не только выходу светлых фракций, но и анализу распределения серы в продуктах. Количество серы в жидких продуктах при крекинге нефти без добавки снижается с 37000 ppm в исходной нефти до 33400 ppm.

При увеличении количества добавки бутилбромида содержание серы в жидких продуктах линейно снижается с 27600 до 24000 ppm, тогда как в твердых продуктах оно увеличивается (рис. 2,а). В газообразных продуктах крекинга с добавкой количество сероводорода составляет 0.8–1.1 мас. %.

Закономерно возникает вопрос о распределении брома в продуктах крекинга. Согласно данным, представленным на рис. 2,б, бром распределяется следующим образом: большая его часть концентрируется в продуктах уплотнения, в со-

ставе жидких продуктов его содержание незначительно.

В составе газообразных продуктов крекинга нефти без и в присутствии бутилбромида преобладают H₂S, CO₂, CH₄ (рис. 3). Тот факт, что кармальская нефть является высокосернистой, обуславливает высокое содержание сероводорода в продуктах крекинга. Для газообразных продуктов крекинга с бутилбромидом характерно значительное количество в них бутана n-C₄H₁₀ (рис. 3). Его содержание увеличивается в 11–33 раз с увеличением количества добавки бутилбромида. Данный факт объясняется тем, что во время крекинга происходит разрыв связи С–Вг в молекуле бутилбромида с образованием алкана. Бром концентрируется, в основном, в продуктах уплотнения (рис. 2,б).

Детальная информация о влиянии добавки бутилбромида на состав масел продуктов крекинга получена методом хромато-масс-спектрометрии. Изучен состав алифатических, нафтено- и алкилароматических углеводородов (УВ), а также серосодержащих соединений (СС) в продуктах термолитиза с оптимальным количеством бутилбромида (0.71 мас. %). В табл. 4 приведены характеристичные ионы изученных классов соединений и данные по их содержанию.

По данным хромато-масс-спектрометрии алканы исходной тяжелой нефти представлены преимущественно изопреноидными структурами (рис. 4,а) при практически полном отсутствии n-алканов. Процесс же крекинга приводит к об-

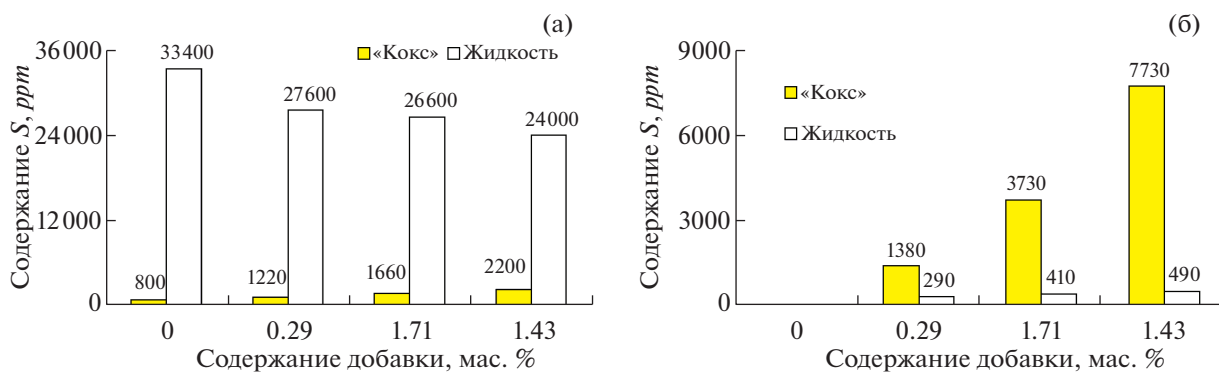


Рис. 1. Содержание в жидких и твердых (коксобразных) продуктах: серы (а); брома (б).

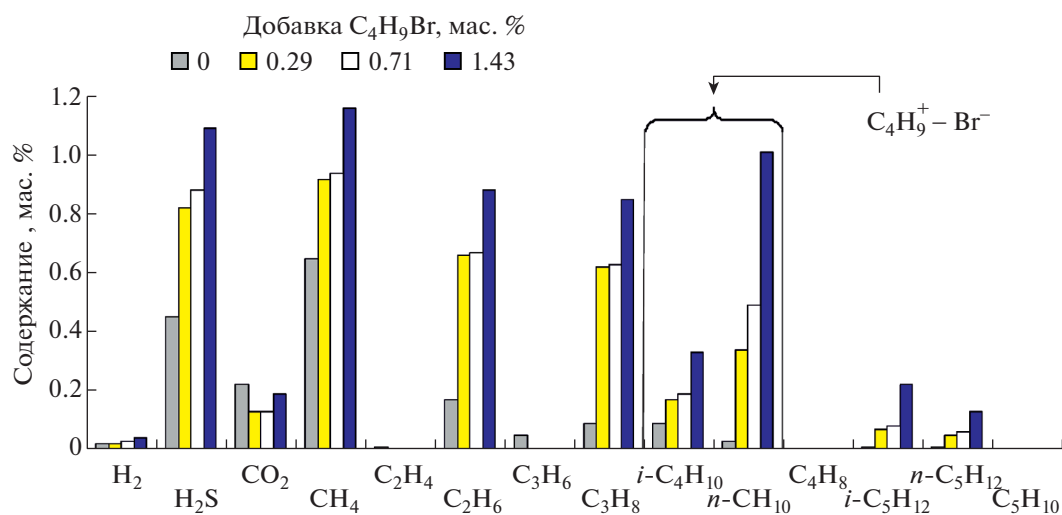
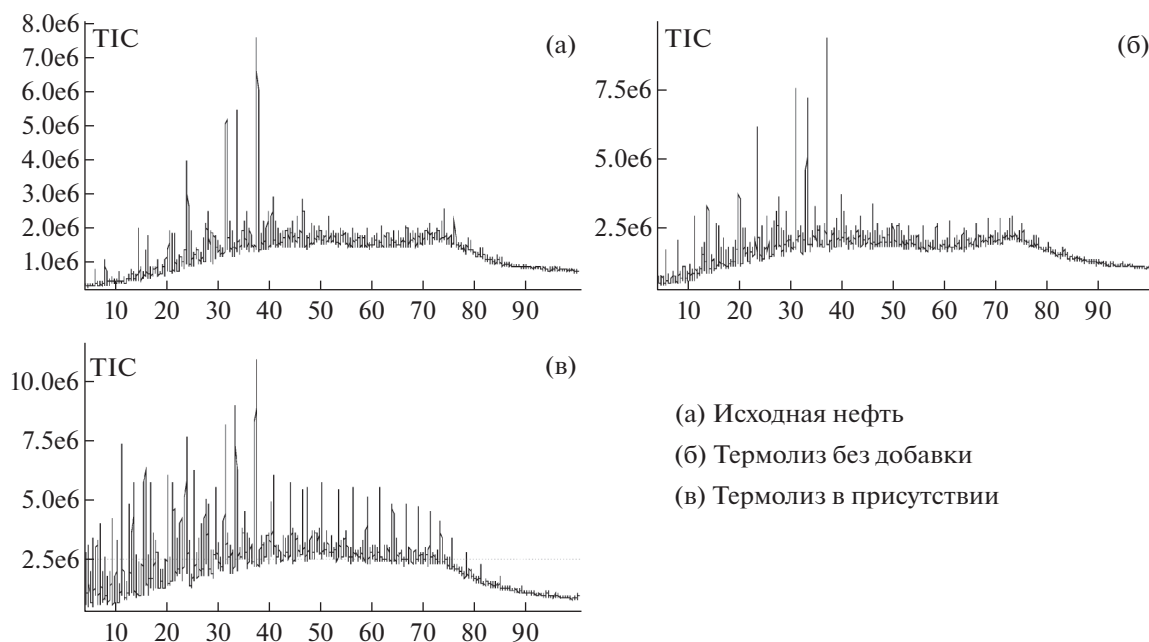


Рис. 2. Состав газообразных продуктов крекинга.



(а) Исходная нефть
 (б) Термолиз без добавки
 (в) Термолиз в присутствии

Рис. 3. Хроматограммы по полному ионному току (0.71 мас. % бутилбромида).

разованию *n*-алканов (рис. 4,б,в). Согласно радикально-цепному механизму, имеющему место при термическом воздействии, *n*-алканы могут быть образованы в результате деструкции алкилзамещенных цикланов и аренов, отрыва алкильных фрагментов молекул смол и асфальтенов, раскрытия нафтеновых колец [8]. В продуктах крекинга в присутствии добавки бутилбромида количество *n*-алканов увеличивается до 30.4% (табл. 4). Гомологический ряд *n*-алканов термо-

лизатов составляют соединения C_{9–10}–C_{34–42}, а изопреноидов – C₁₃–C₂₁. Для оценки изменений в составе *n*-алканов термолизатов использовали соотношение суммарного содержания низкомолекулярных *n*-алканов C₉–C₂₀ к содержанию высокомолекулярных C₂₁–C₃₄ гомологов (нм/вм) (табл. 5). Крекинг в присутствии бутилбромида приводит к образованию гораздо большего количества низкомолекулярных *n*-алканов по сравнению с крекингом без добавки.

Таблица 4. Содержание УВ и СС в маслах кармальской нефти и продуктах ее крекинга

Углеводороды	Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений		
	исходная нефть	после крекинга	после крекинга в присутствии бутилбромида
Алифатические УВ			
<i>n</i> -Алканы (<i>m/z</i> 57)	Не определено	23.3	30.4
Изопреноиды (<i>m/z</i> 57 + 183)	32.4	23.7	22.2
Циклопентаны (<i>m/z</i> 69 + 70)	6.0	4.7	2.5
Циклогексаны (<i>m/z</i> 82 + 83)	6.3	4.4	2.5
Бицикланы (<i>m/z</i> 123)	0.6	0.6	0.1
Трицикланы (<i>m/z</i> 191)	1.3	0.5	Не определено
Тетрацикланы (<i>m/z</i> 217 + 218)	1.0	0.5	То же
Пентацикланы (<i>m/z</i> 191 + 177)	5.3	2.6	“
Нафтеноароматические УВ			
Нафтеномоноарены (<i>m/z</i> 145, 159, 253)	5.9	4.3	4.1
Нафтобиарены (<i>m/z</i> 165 + 179)	0.6	0.2	0.3
Нафтенотриарены (<i>m/z</i> 231)	1.5	0.5	0.3
Алкилароматические УВ			
Моноарены (<i>m/z</i> 105 + 119 + 133)	13.6	10.6	6.7
Биарены (<i>m/z</i> 128 + 142 + 156 + 170 + 184)	4.8	4.8	9.8
Триарены (<i>m/z</i> 178 + 192 + 206 + 220 + 234)	3.7	3.0	5.1
Полиарены (<i>m/z</i> 202 + 216 + 228 + 252 + 276)	Не определено	Не определено	0.4
Серосодержащие соединения			
Бензотиофены (<i>m/z</i> 82 + 83)	7.1	9.1	7.3
Нафтобензотиофены (<i>m/z</i> 234 + 248)	0.6	0.6	0.6
Дибензотиофены (<i>m/z</i> 184 + 198 + 212 + 226)	9.3	6.6	7.7

Таблица 5. Значения расчетных параметров по составу УВ

Параметр	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Крекинг в присутствии бутилбромида
Нм/вм – <i>n</i> -алканы*	Не определено	1.1	1.5
Нм/вм – изопреноиды**	0.2	0.3	0.8

*Нм/вм – суммарное содержание *n*-алканов $\Sigma C_9-C_{20} / \Sigma C_{21}-C_{34}$.**Нм/вм – суммарное содержание изопреноидов $\Sigma C_{13}-C_{16} / \Sigma C_{18}-C_{21}$.

Крекирующее влияние бутилбромида сказывается на составе изопреноидов термолизата – значительно увеличивается содержание низкомолекулярных гомологов C_{13} – C_{16} по сравнению с исходной нефтью (табл. 5). Наряду с этим уменьшается содержание моно- (циклогексанов, циклопентанов) и бицикланов. Отличительной особенностью состава циклических насыщенных УВ продуктов крекинга с бутилбромидом является отсутствие в их составе три-, тетра- и пентацикланов (табл. 4).

Наиболее существенные изменения среди ароматических УВ при крекинге в присутствии бутилбромида происходят в составе алкилбензолов. Если в исходной нефти моноарены представлены триметилалкилбензолами C_{13} – C_{21} , то в термолизате с бутилбромидом идентифицированы только метил- и этилбензолы состава C_8 – C_{10} . Этот факт согласуется с данными работ [9], в которых показано, что термическая стабильность алкилароматических соединений зависит от их строения: числа ароматических колец и длины боковой цепи. Основным направлением превращения алкилзамещенных ароматических углеводородов являются крекинг алкильных цепей и деалкилирование.

Увеличение содержания алкилзамещенных би- и триаренов в термолизате с бутилбромидом, возможно, связано с деструкцией нафтеноаренов, которые могут крекироваться с образованием водорода, углеводородных газов, бензола, толуола, ксилолов, нафталина и более тяжелых соединений, либо за счет генерации в качестве вторичных продуктов при крекинге нафтеноаренов и циклических насыщенных УВ [9]. Как видно из табл. 4, крекинг в присутствии добавки приводит к уменьшению содержания нафтеномоноаренов (тетралинов (m/z 145 + 159), моноароматических стероидов (m/z 253), нафтенобиаренов (дегидроантраценов, флуоренов (m/z 165 + 179) и особенно нафтенотриаренов (триароматических стероидов (m/z 231)). В то же время присутствие бутилбромида способствует ускорению реакций конденсации, что приводит к образованию полициклических ароматических УВ ряда флуорантена, пирена, хризена, которые не были идентифицированы в термолизате без добавки.

Крекинг в присутствии бутилбромида приводит к некоторому увеличению содержания дибензотиофенов по сравнению с крекингом без добавки. Количество бензотиофенов при крекинге в присутствии бутилбромида сохраняется практически на уровне исходной нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен крекинг тяжелой нефти в присутствии различного количества бутилбромида. Установлено оптимальное количество бутилбромида (0.71 мас. %), которое позволяет увеличить выход светлых фракций на 30% и деструкцию смол и асфальтенов на 17.6 мас. %. Показано, что добавка бутилбромида способствует удалению 28 отн. % серы в виде твердых и газообразных продуктов. Установлено, что более 90% брома концентрируется в продуктах уплотнения, а бутильный радикал образует бутан в составе газообразных продуктов.

При детальном исследовании углеводородного состава методом хромато-масс-спектрометрии, продуктов крекинга показано, что бутилбромид способствует изменению направленности термических превращений. Отмечается увеличение содержания *n*-алканов и изопреноидов, в том числе и низкомолекулярных, а также би- и триаренов. Наблюдаются уменьшение содержания циклогексанов и циклопентанов и полная деструкция три-, тетра- и пентациклических насыщенных углеводородов по сравнению с исходной нефтью. Это может быть обусловлено не только деструкцией высокомолекулярных углеводородов, но и отрывом алифатических заместителей молекул асфальтенов и смол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 34. [*Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A.* // *Solid Fuel Chem.* 2022. vol. 56. № 2. P. 116. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020074>
2. *Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin. A.V.* // *Fuel.* 2022. V. 312. P. 123005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123005>
3. *Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [*Urazov K.K., Sviridenko N.N.* // *Solid Fuel Chem.* 2022. vol. 56. № 2. P. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
4. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 704. [*Goncharov A.V., Krivtsov E.B.* // *Pet. Chem.* 2021. vol. 61. № 9. P. 1071. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090061> <https://doi.org/10.31857/S0028242121050130>

5. *Prado Glaucia H.C., de Klerk A.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 4458.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02004>
6. *Alemán-Vázquez L.O., Cano-Domínguez J.L., García-Gutiérrez J.L.* // *Procedia Eng.* 2012. V. 42. P. 532.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.445>
7. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Свириденко Н.Н., Головко А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 1. С. 45. [*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N., Golovko A.K.* // *Chemistry for Sustainable Development*. 2019. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.15372/CSD20190107>
<https://doi.org/10.15372/KhUR20190107>
8. *Darouich T.Al., Behar F., Largeau C.* // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 1130.
9. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н.* // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 1. С. 25. [*Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.* // *Pet. Chem.* 2015. vol. 55. № 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>
<https://doi.org/10.7868/S0028242115010050>