

Научная статья

УДК 665.642.3

doi: 10.17223/24135542/40/1

Влияние ацетата кальция на трансформацию молекул смол в процессе крекинга гудрона

Алексей Викторович Гончаров¹, Евгений Борисович Кривцов²

^{1, 2} *Институт химии нефти Сибирского отделения*

Российской академии наук, Томск, Россия

¹ *mad11-2011@mail.ru*

² *john@ipc.tsc.ru*

Аннотация. Исследованы превращения смол остатка атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Омском НПЗ в процессе термического крекинга при температуре 500°C и продолжительности 45 мин в присутствии добавки ацетата кальция. Показаны характерные изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества добавки. Установлено, что применение ацетата кальция в количествах, не превышающих 0,32 мас. %, приводит к увеличению глубины деструкции смол. С использованием данных ¹Н-ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и результатов измерения молекулярной массы определены структурно-групповые параметры молекул смол исходного гудрона и продуктов крекинга при различных количествах добавки. Молекулы смол становятся более компактными вследствие деструкции насыщенных циклов и алифатических фрагментов, что, в свою очередь, способствует увеличению содержания масел в составе жидких продуктов крекинга.

Ключевые слова: гудрон, крекинг, ацетат кальция, смолы, структурно-групповые параметры

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031200185-6).

Для цитирования: Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Влияние ацетата кальция на трансформацию молекул смол в процессе крекинга гудрона // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 6–15. doi: 10.17223/24135542/40/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/1

The effect of calcium acetate on the transformation of resin molecules during vacuum residue cracking

Aleksei V. Goncharov¹, Evgenii B. Krivtsov²

^{1, 2} *Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*

¹mad111-2011@mail.ru

²john@ipc.tsc.ru

Abstract. This paper examines the transformation of resins from atmospheric-vacuum distillation residue at the Omsk Oil Refinery during thermal cracking at 500°C for 45 minutes in the presence of calcium acetate. Characteristic changes in the composition of the cracking products are demonstrated depending on the additive amount. It was found that the use of calcium acetate in quantities not exceeding 0.32% by weight leads to an increase in the depth of resin degradation. Using ¹H-NMR spectroscopy, elemental analysis, and molecular weight measurements, the structural-group parameters of the resin molecules in the feedstock vacuum residue and cracking products were determined at various additive amounts. Resin molecules become more compact due to the destruction of saturated rings and aliphatic fragments, which in turn contributes to an increase in the oil content of liquid cracking products.

Keywords: vacuum residue, cracking, calcium acetate, resins, structural-group parameters

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031200185-6).

For citation: Goncharov, A.V., Krivtsov, E.B. The effect of calcium acetate on the transformation of resin molecules during vacuum residue cracking. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 6–15. doi: 10.17223/24135542/40/1

Введение

В настоящее время в связи с тенденцией утяжеления добываемой нефти увеличивается доля нефтяных остатков, таких как мазуты и гудроны, в балансе нефтепереработки. При этом проблемы переработки такого нефтяного сырья обусловлены высоким содержанием в нем высокомолекулярных соединений, в частности смол, содержание которых может превышать 30–40 мас. % [1–3]. Имея большую молекулярную массу, такие соединения при переработке склонны к конденсации и дальнейшему образованию кокса [4, 5]. Кроме того, в составе молекул концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье, которые способствуют дезактивации катализаторов, в связи с чем достичь высокой глубины переработки тяжелого углеводородного сырья с помощью каталитических технологий сложно [6, 7].

Для решения проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья предлагаются различные подходы с использованием как каталитических, так и термических процессов [8–11], которые не утратили актуальности, поскольку до сих пор крекинг является основой существующих промышленных процессов. Эффективность термических процессов преобразования вакуумных остатков (висбрекинг, коксование и пр.) можно повышать, используя различные добавки, которые могут инициировать радикально-цепные реакции крекинга нефтяного сырья [12, 13]. Кроме того, данные соединения могут выступать в качестве поверхности, на которой протекает накопление продуктов кон-

денсации смолисто-асфальтеновых компонентов, что приводит к увеличению атомного отношения Н/С в продуктах крекинга и, как следствие, способствуют увеличению выхода светлых фракций. В качестве таких добавок могут использоваться относительно дешевые соли и минералы [14, 15], в частности кальция как одного из самых распространенных металлов, соли которого (ацетаты, формиаты) стоят относительно недорого, а их продукты распада способны влиять на реакционную способность активных парамагнитных центров высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков.

Однако недостаток знаний о реакционной способности смол в таких процессах, их роли и влиянии на протекание реакций крекинга углеводородов обуславливает необходимость проведения представленных исследований.

Для повышения эффективности базовых технологий переработки тяжелого нефтяного сырья необходима информация о природе изменений, которые происходят в смолах в различных процессах. Основу исследований в этой области составляют работы [16–19], направленные на сравнительную характеристику строения исходных смол и продуктов их превращений в термических процессах, причем как индивидуальных смол, так и в составе нефтяного сырья. Полученные результаты позволяют выявить закономерности термических преобразований смолистых веществ и получить данные о термической устойчивости структурных фрагментов их молекул.

Цель данной работы – исследование превращения смол гудрона Омского НПЗ в процессе крекинга в присутствии различного количества добавки ацетата кальция.

Методы

Объектом исследования стал сернистый гудрон Омского НПЗ (ОГ), содержание серы в котором составляет 1,80 мас. %, а содержание высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) – 34,2 мас. %. Достаточно низкое значение Н/С = 1,54 указывает на то, что в его составе содержится значительное количество циклических и ароматических структур (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики объекта исследования

Содержание S, мас. %	Н/С	Вещественный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %		
		масла	смолы	асфальтены	T _{пл.} , °C	200–360°C	> 360°C
1,80	1,54	65,8	33,1	1,1	68,3	отс.	100,0

В данной работе в качестве добавки, инициирующей процесс крекинга, использовали ацетат кальция ((CH₃COO)₂Ca).

Термический крекинг гудрона проводили в реакторе закрытого типа, объем которого составляет 12 см³. Масса навески гудрона – 7 г. Крекинг проводили в оптимальных условиях, установленных в ранее проведенных исследованиях [20]: температура термообработки гудронов 500°C, продолжительность – 45 мин. Количество добавки ацетата кальция определялось

согласно молярному отношению кальция к сере: 1:50, 1:40, 1:30, 1:10 и 1:1, и, как следствие, навеска ацетата кальция составляла 0,19; 0,25; 0,32; 0,97; 9,75 мас. % от массы навески объекта исследования.

Определение вещественного состава гудрона и продуктов его крекинга проводили по стандартной методике. Асфальтены осаждали “холодным” методом Гольде. Содержание смол в полученных мальтинах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт наносили на активированный силикагель АСК и помещали в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол, выделенных из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса (^1H -ЯМР). Содержание C, H, N, S и O устанавливали с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Германия).

Молекулярную массу смол измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН.

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра AVANCE III HD (400 МГц) фирмы Bruker (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

Результаты

Гудрон Омского НПЗ содержит в своем составе значительное количество смол (33,1 мас. %), вследствие чего основные превращения его компонентов будут зависеть преимущественно от их термической стабильности. В ранее проведенной работе [20] были установлены оптимальные условия крекинга гудрона Омского НПЗ. Показано, что термическая обработка мазута способствует интенсивному протеканию реакций деструкции смол с образованием газообразных продуктов и конденсации асфальтенов в твердый коксоподобный продукт.

При добавлении небольшого количества ацетата кальция (0,19 мас. %) замедляются реакции конденсации смол (табл. 2) в асфальтены (доля смол в составе жидких продуктов крекинга увеличивается до 17,0 мас. %). Увеличение количества добавки ацетата кальция до 0,25–0,32 мас. % способствует замедлению конденсации новообразованных асфальтенов (содержание асфальтенов увеличилось на 2,0 и 3,1 мас. % относительно крекинга в присутствии 0,19 мас. % добавки ацетата кальция) в твердые коксоподобные продукты, их выход снизился на 1,4 мас. %. Таким образом, можно сделать вывод, что применение ацетата кальция в количестве 0,19–0,32 мас. % способствует замедлению реакций конденсации компонентов сырья по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс. Вероятно, это связано с тем,

что крупные радикалы, образующиеся при крекинге молекул смол и асфальтенов, взаимодействуют с ацетоном, образующимся при термическом распаде ацетата кальция, в результате чего реакции конденсации (т.е. взаимодействие этих радикалов друг с другом) замедляются [21].

Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к ускорению реакций конденсации смол в асфальтены, а также крекинга компонентов гудрона с образованием газообразных продуктов.

Таблица 2

Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция

Условия	Содержание, мас. %					
	газ	жидкость	кохс	масла	смолы	асфальтены
Исходный гудрон	0,0	100,0	0,0	65,8	33,1	1,1
Крекинг	11,8	77,1	11,1	59,1	15,1	2,9
+ 0,19 мас. %	12,9	74,9	12,2	57,4	17,0	0,5
+ 0,25 мас. %	13,3	75,9	10,8	57,2	16,2	2,5
+ 0,32 мас. %	13,5	75,7	10,8	57,2	14,9	3,6
+ 0,97 мас. %	14,8	73,8	11,4	57,7	12,6	3,5
+ 9,75 мас. %	21,5	64,3	14,2	53,6	9,1	1,6

Для оценки изменения строения усредненных молекул смол в результате термической обработки гудрона Омского НПЗ в присутствии добавки ацетата кальция был проведен их структурно-групповой анализ (табл. 3). Установлено, что молекулярная масса смол составляет 639 а.е.м., усредненная молекула состоит из одной-двух блочных структур ($m_a = 1,52$) и содержит 10 колец – 3 ароматических и 7 нафтеновых. Атомное отношение H/C составляет всего 1,25. Углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур ($f_a = 29,81\%$). Значение C_a указывает, что одна усредненная молекула смол содержит шесть атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу.

При термообработке гудрона молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается практически в 1,5 раза. Число блоков в молекуле не уменьшается, однако общее число колец сокращается до 8,08 (ароматических до 3,38; нафтеновых до 4,70), преимущественно за счет разрушения двух нафтеновых циклов, вследствие чего увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах на 21,31%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 2,56 до 0,86, за счет чего отношение H/C также снижается до 1,07. Количество атомов азота и серы в усредненной молекуле изменяется незначительно.

При крекинге гудрона Омского НПЗ в присутствии 0,19 мас. % ацетата кальция происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы смол до 423 а.е.м. Наблюдается увеличение числа атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) с 2,56 до 7,01, вероятно, это связано с деструкцией нафтеновых циклов, так как их количество снизилось в 3 раза (в сравнении со смолами исходного гудрона), что также приводит к снижению общего

числа циклов с 10 до 5, а также способствует увеличению ароматичности молекул смол (f_a равен 54,93).

Таблица 3

Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (500°C, 45 мин)

Показатель		Условия						
		исходный	крекинг	+ 0,19 мас. %	+ 0,25 мас. %	+ 0,32 мас. %	+ 0,97 мас. %	+ 9,75 мас. %
Молекулярная масса	a.е.м.	639	411	423	382	338	296	277
	C	43,59	29,15	28,69	26,04	23,09	20,26	19,01
Число атомов в средней молекуле	H	53,82	31,39	32,27	29,67	26,39	23,37	22,31
	N	0,51	0,61	0,26	0,28	0,34	0,31	0,29
	S	0,34	0,41	0,28	0,24	0,21	0,19	0,16
	O	2,74	2,12	2,10	1,74	1,43	1,20	1,07
Число блоков в молекуле	m_a	1,52	1,57	1,58	1,50	1,43	1,33	1,29
Кольцевой состав	K _о	10,39	8,08	5,04	4,63	4,12	3,83	3,59
	K _а	3,06	3,38	3,52	3,13	2,82	2,34	2,12
	K _{нас}	7,33	4,70	1,52	1,50	1,30	1,49	1,47
Фактор ароматичности	f_a	29,81	51,12	54,93	54,28	55,33	53,50	52,38
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C _а	12,99	14,90	15,76	14,13	12,78	10,84	9,96
	C _н	28,03	13,39	5,92	5,85	5,12	5,90	5,84
	C _п	2,56	0,86	7,01	6,06	5,19	3,52	3,22
	C _α	6,35	5,73	5,18	4,83	4,23	3,78	3,93
	C _γ	2,56	0,86	1,41	1,47	0,91	0,74	0,63
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,62	0,49	0,43	0,44	0,41	0,42	0,46
	H/C	1,23	1,07	1,12	1,14	1,14	1,15	1,17

Примечание. C_а – углерод в ароматических циклах; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических фрагментах; C_а – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; C_γ – число атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K_о – общее, K_а – ароматических, K_{нас} – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

Молекулярная масса усредненных молекул смол, выделенных из жидких продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (0,25 % мас.) снижается до 382 а.е.м. Усредненные молекулы смол состоят из одного или двух блоков ($m_a = 1,58$). В качестве структурных блоков выступают пентациклические фрагменты (K_о = 5,04), состоящие преимущественно из трех-четырех ароматических (K_а = 3,52) и одного-двух нафтенового циклов (K_{нас} = 1,52). Число метильных групп, не соединенных с ароматическими ядрами, в структурном блоке усредненной молекулы смол близко к единице (C_γ = 1,47). Это указывает на небольшую длину алифатического заместителя. Число атомов азота и кислорода в усредненной молекуле снижается практически в 2 раза по сравнению с исходными смолами.

Дальнейшее увеличение количества добавки ацетата кальция до 9,75 мас. % приводит к снижению молекулярной массы смол более чем в 2 раза относительно исходного значения. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом молекула состоит из двух ароматических ($K_a = 2,12$) и одного-двух нафтеновых циклов ($K_{nac} = 1,47$), что приводит к незначительному снижению ароматичности молекулы (f_a) до 52,38%. Алкильные заместители в рассматриваемых блоках содержат 3 атома углерода. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле смол с 0,51 до 0,29 и кислорода до 1,07. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0,46. Снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле смол может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов, которые накапливаются в составе масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга.

Заключение

Проведен сравнительный анализ состава продуктов термического крекинга сернистого гудрона Омского НПЗ при температуре 500°C и крекинга в присутствии добавки ацетата кальция. Показано, что при увеличении количества добавки значительно изменяются материальный баланс процесса и компонентный состав жидких продуктов крекинга гудрона. Введение в реакционную зону ацетата кальция в количестве до 0,32 мас. % способствует замедлению реакций газообразования и конденсации компонентов сырья по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс за счет взаимодействия макрорадикалов, образованных при деструкции смол и асфальтенов, с продуктами разложения ацетата кальция.

Из данных структурно-группового анализа смол установлено, что усредненные молекулы смол претерпевают схожие изменения структурно-групповых параметров как при термообработке, так и при крекинге в присутствии ацетата кальция: снижение молекулярной массы вследствие деструкции нафтеновых циклов в составе структурных блоков, а также отрыва алифатических заместителей, в результате чего молекулы становятся сконденсированными и более ароматичными. Кроме того, при крекинге в присутствии 0,97 и 9,75 мас. % ацетата кальция одновременное снижение количества ароматических структур и атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать об удалении серосодержащих структурных фрагментов смол (производных тиофена), которые в дальнейшем накапливаются в составе масел.

Список источников

1. Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M. Simulation of Petroleum Residue Hydroconversion in a Continuous Pilot Unit Using Batch Reactor Experiments and a Cold Mock-Up // Industrial & Engineering Chemistry Research 2014. Vol. 53. P. 15852–15861.
2. Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shamai M. Birch Reduction of Asphaltenes // Synthesis of Hydroasphaltenes. Energy Fuels. 2019. Vol. 33. P. 8040–8044.

3. Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A. Characteristics of High-Molecular-Weight Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water // Solid Fuel Chemistry. 2024. Vol. 58 (2). P. 103–110.
4. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Тухватуллина А.З., Юсупова Т.Н. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы их коксования // Экспозиция Нефть Газ. 2012. Т. 7, № 25. С. 22–26.
5. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Головко А.К., Меленевский В.Н. Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолиза смол и асфальтенов усинской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 6. С. 106–117.
6. Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene // Energy Fuels. 2017. Vol. 31 (4). P. 3868–3877.
7. Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. Vacuum Residue Thermal Cracking: Product Yield Determination and Characterization Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectrometry and a Fluidized Bed Reactor // Energy Fuels. 2018. Vol. 32 (2). P. 1348–1357.
8. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue // Fuel processing Technology. 2018. Vol. 181. P. 331–339.
9. Cabrales-Navarro F., Pereira-Almao P. Catalytic Steam Cracking of a Deasphalting Vacuum Residue Using a Ni/K Ultradispersed Catalyst // Energy Fuels. 2017. Vol. 31 (3). P. 3121–3131.
10. Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao S., Biney B.W., Ibrahim U.K., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue // Fuel. 2021. Vol. 304. Art. 121365.
11. Zhang Y., Yu D., Li W., Gao S., Xu G., Zhou H., Chen J. Fundamental study of cracking gasification process for comprehensive utilization of vacuum residue // Fuel. 2013. Vol. 112. P. 1318–1325.
12. Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue // Petroleum Chemistry. 2020. Vol. 60 (3). P. 358–364.
13. Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 129. P. 91–97.
14. Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal // Carbon Resources Conversion. 2021. Vol. 4. P. 142–149.
15. Adanez J., de Diego L.F., Garcia-Labiano F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere // Fuel. 1999. Vol. 78. P. 583–592.
16. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. Influence of Asphaltene on the Residue Hydrotreating Reaction // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 5008–5011.
17. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy Fuels. 2009. Vol. 23 (9). P. 4486–4495.
18. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 295. P. 89–94.
19. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene // Catalysis Today. 2020. Vol. 353. P. 112–118.
20. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Calculation of the Rate Constants of Thermal Cracking and Condensation Reactions of High-Sulfur Tar Asphaltenes // Solid Fuel Chemistry. 2022. Vol. 56 (2). P. 108–115.

21. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Changes in the Molecular Structure of Asphaltenes in the Process of Tar Craking in the Presence of Calcium Acetate // Solid Fuel Chemistry. 2025. Vol. 59 (3). P. 220–226.

References

1. Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M. Simulation of Petroleum Residue Hydroconversion in a Continuous Pilot Unit Using Batch Reactor Experiments and a Cold Mock-Up. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, 53, 15852–15861.
2. Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shamai M. Birch Reduction of Asphaltenes. *Synthesis of Hydroasphaltenes. Energy Fuels*. 2019, 33, 8040–8044.
3. Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A. Characteristics of High-Molecular-Weight Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water. *Solid Fuel Chemistry*. 2024, 58, 2. 103–110.
4. Kemalov R.A., Kemalov A.F., Tukhvatullina A.Z., Yusupova T.N. Vliyanie sostava vysokovyazkikh neftey na protsessy ikh koksovaniya [Effect of high-viscosity oils composition on coking process]. *Ekspositsiya Neft Gaz*. 2012. Vol. 7. No. 25. P. 22–26.
5. Antipenko V.R., Grinko A.A., Golovko A.K., Melenevsky V.N. Sravnitel'naya kharakteristika nerastvorimykh produktov avtoklavnogo termoliza smol i asfaltenov usinskoy nefti [Comparative characteristics of insoluble products obtained by autoclave thermolysis of resins and asphaltenes from the Usinskaya oil]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2018. Vol. 329. No. 6. P. 106–117.
6. Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene. *Energy Fuels*. 2017, 31, 4, 3868–3877.
7. Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. Vacuum Residue Thermal Cracking: Product Yield Determination and Characterization Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectrometry and a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels*. 2018, 32, 2, 1348–1357.
8. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue. *Fuel Processing Technology*. 2018, 181, 331–339.
9. Cabrales-Navarro F., Pereira-Almao P. Catalytic Steam Cracking of a Deasphalting Vacuum Residue Using a Ni/K Ultradispersed Catalyst. *Energy Fuels*. 2017, 31, 3, 3121–3131.
10. Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao S., Biney B.W., Ibrahim U.K., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue. *Fuel*. 2021, 304, 121365.
11. Zhang Y., Yu D., Li W., Gao S., Xu G., Zhou H., Chen J. Fundamental study of cracking gasification process for comprehensive utilization of vacuum residue. *Fuel*. 2013, 112, 1318–1325.
12. Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue. *Petroleum Chemistry*. 2020, 60, 3, 358–364.
13. Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material. *Fuel Processing Technology*. 2015, 129, 91 – 97.
14. Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal. *Carbon Resources Conversion*. 2021, 4, 142 – 149.
15. Adanez J., de Diego L.F., Garcia-Labiano F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere. *Fuel*. 1999, 78, 583 – 592.
16. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. Influence of Asphaltene on the Residue Hydrotreating Reaction. *Energy Fuels*. 2010, 24, 5008–5011.

17. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy Fuels.* 2009, 23, 9, 4486–4495.
18. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua Applied Catalysis A: General. 2005, 295, 89–94.
19. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene. *Catalysis Today.* 2020, 353, 112–118.
20. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Calculation of the Rate Constants of Thermal Cracking and Condensation Reactions of High-Sulfur Tar Asphaltenes. *Solid Fuel Chemistry.* 2022, 56, 2, 108–115.
21. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Changes in the Molecular Structure of Asphaltenes in the Process of Tar Craking in the Presence of Calcium Acetate. *Solid Fuel Chemistry.* 2025, 59, 3, 220–226.

Сведения об авторах:

Гончаров Алексей Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: mad111-2011@mail.ru

Кривцов Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: john@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Goncharov Aleksei V. – Ph.D., Researcher, Laboratory of Hydrocarbons and High-Molecular Compounds of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mad111-2011@mail.ru

Krivtsov Evgenii B. – Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Hydrocarbons and High-Molecular Compounds of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: john@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 12.09.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 12.09.2025; accepted for publication 03.12.2025*