

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА КОМБИНИРОВАННОГО ТЕРМО- И ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА В СУСПЕНЗИОННОЙ ФАЗЕ

© 2025 г. М. Р. Якубов^{1,*}, А. А. Храмов², М. Р. Идрисов², Ю. Ю. Борисова¹,
Д. Н. Борисов¹, С. Г. Якубова¹, Э. Г. Тазеева¹, Д. И. Тазеев¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова —
обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский НЦ РАН»,
Казань, 420088 Татарстан

²АО «ТАИФ-НК», Нижнекамск, 423574 Татарстан

*E-mail: yakubovmr@mail.ru

Поступила в редакцию 3 апреля 2025 г.

После доработки 8 апреля 2025 г.

Принято к публикации 29 апреля 2025 г.

Впервые исследован состав асфальтенов и смол концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), получаемого по технологии комбинированного термо- и гидрокрекинга в супензионной фазе. Содержание асфальтенов в КОГГ составляет 48,6 мас.%, а смол — 14,3 мас.%. Сопоставительный анализ асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), элементного анализа, ТГА, ЭПР и AAC позволил выявить основные особенности их состава и структуры в сравнении с соответствующими компонентами в исходном гудроне. В результате показано, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются от соответствующих компонентов исходного гудрона меньшей молекулярной массой, более высокой долей ароматических и конденсированных структур и более чем в 30 раз сниженным содержанием ванадия и никеля. Полученные результаты позволяют предположить, что в составе асфальтенов и смол КОГГ в основном присутствуют новообразованные за счет поликонденсации компоненты, а также определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты в условиях гидрокрекинга.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, супензионный гидрокрекинг, гудрон, асфальтены, смолы, состав, структура

DOI: 10.31857/S0028242125020036, **EDN:** KLVDLZ

При переработке тяжелого нефтяного сырья (ТНС) все более востребованы процессы полной конверсии сырья в дистилляты без образования нефтяных остатков и кокса. Значительное содержание асфальтенов и смол в ТНС — основная причина образования продуктов уплотнения (кокса) в термокаталитических процессах, что приводит к быстрой дезактивации традиционных катализаторов на носителе и обуславливает жесткие ограничения к свойствам исходного сырья [1–3].

Гидрокрекинг в супензионной фазе — один из вариантов преодоления подобных ограничений, в основном за счет усиления реакций гидрирования в присутствии диспергированных катализаторов с большой удельной площадью поверхности [4–6].

Процессы, основанные на различных вариантах гидрокрекинга ТНС и остатков в присутствии супензионных мелкодисперсных катализаторов, представили различные компании [7]. В по-

следние годы на нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать выхода светлых нефтепродуктов до 98,2% и глубины переработки до 98,6% [8, 9]. Технология отличается от других вариантов гидрокрекинга наличием отдельного реакторного блока, работающего с суспендированным слоем добавки, адсорбирующей на своей поверхности асфальтены, смолы, гетероатомные компоненты и соединения металлов, что позволяет очистить сырье от нежелательных компонентов и на следующей стадии использовать традиционный гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора для получения товарных топливных нефтепродуктов. На первой стадии процесса при температуре 430–470°C и давлении 200–210 атм в присутствии специальной угольной добавки без каталитического воздействия получается очищенный от соединений металлов гидрогенизат, а также 2–3% (в расчете на сырье) концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который представляет собой твердый непластичный (при комнатной температуре) материал, содержащий в основном смолы, асфальтены, карбены и карбоиды (рис. 1).

Асфальтены и смолы, в зависимости от условий процесса, претерпевают ряд изменений в процессе гидрокрекинга. Известно, что при высоких температурах и давлении в подобных процессах существенно меняется состав и структура асфальтенов [10–16].

Основные изменения в структуре асфальтенов связаны с отрывом алкильных заместите-

лей, которые являются наиболее лабильными при повышении температуры, с образованием свободных радикалов. Снижение доли алифатического углерода в асфальтенах сопровождается снижением атомного отношения Н/C, соответственно, возрастает доля ароматических структур. Молекулярная масса также уменьшается при удалении алифатических цепей, при этом молекулярно-массовое распределение (ММР) становится более узким. Несмотря на значительный объем исследований, проведенных в последние годы в этом направлении, до настоящего времени отсутствует информация об изменениях в составе асфальтенов и смол в процессе гидрокрекинга в присутствии адсорбирующих добавок.

Глубина переработки нефти определяется не только количеством выработки дистиллятных фракций, но и направлением использования остатка, в котором концентрируются преобразованные асфальтены и смолы. В последнее время наблюдается возрастающий интерес исследователей к методам получения ценных продуктов (углеродных материалов, наполнителей для полимеров, сорбентов, катализаторов, суперконденсаторов и пр.) на основе нефтяных асфальтеновых концентратов [17–22]. Анализ состава и свойств асфальтенов и смол КОГГ позволит выбрать оптимальное направление его применения с возможностью получения высокомаржинальных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гудрон и КОГГ были предоставлены АО «ТАИФ-НК». Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже х. ч. В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСКГ (ГОСТ-3956-76), который перед использованием сушили (5 ч, 150°C).

КОГГ разделяли на толуолнерастворимую (ТНР) и толуолрастворимую (ТР) части путем добавления 20-кратного избытка толуола. Полученную смесь подогревали до 100°C при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Фильтрованием отделяли осадок ТНР, который затем промывали толуолом в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего раствора, с последующим высушиванием до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 80°C. Из фильтрата (ТР) отгоняли растворитель и после высушивания до постоян-



Рис. 1. Внешний вид концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ).

ной массы получали твердый темно-коричневый порошок, который затем фракционировали на асфальтены, смолы и масла (углеводороды). Для выделения асфальтенов исходный объект (гудрон или ТР) сначала разбавляли небольшим количеством толуола и перемешивали до получения гомогенного вязкого раствора, после чего добавляли 40-кратный избыток *n*-гексана и выдерживали в течение 24 ч. Затем асфальтены отфильтровывали и промывали *n*-гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы. Деасфальтизат разделяли на масла и смолы колоночной хроматографией на силикагеле марки АСКГ. Для десорбции масел использовали *n*-гексан, для десорбции смол — смесь толуол : изопропанол = = (50 : 50 об. %).

Масс-спектры МАЛДИ получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd : YAG-лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксиантрацен. Матрицу и анализируемый образец наносили на металлическую мишень MTP AnchorChipTM последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0,5 мкл. Значения максимальной молекулярной массы M_{max} рассчитывали по данным МАЛДИ-спектров по методике, описанной в работе [23].

Содержание водорода и углерода в образцах определяли на CHNS-O-анализаторе Euro EA3028-HT (EuroVector, Italy), содержание V и Ni в образцах — на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000» («Люмекс», Россия). Содержание V и Ni рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure® V 5000 μ g/g; Specpure® Ni 5000 μ g/g) производства Alfa Aesar (Германия).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре Elexsys E500 (Bruker, Германия) с микроволновым мостом Bruker ER049X в X-диапазоне (9,67 ГГц) при комнатной температуре. Условия эксперимента при регистрации спектров: микроволновая мощность 0,63 мВт, амплитуда модуляции 1(4) Гс, время развертки 60(240) с, постоянная времени 328 мс.

ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. На основе интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов. Алифатичность показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям C=C (D720+1380/D1600). Ароматичность отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C—H-связям в алифатических структурах (D1600/D1460). Разветвленность отражает долю C—H-связей в метильных фрагментах по отношению к C—H-связям в метиленовых группах (D1380/D720). Конденсированность показывает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C—H-связям в ароматических структурах (D1600/D740+860).

Термическую стабильность образцов исследовали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия). Навеску образца массой 5–18 мг помещали в алюминиевый (при нагреве до 600°C) либо корундовый тигель (при нагреве до 1000°C) с отверстием на крышке. Аргон высокой чистоты подавали при скорости потока газа 70 мл/мин. Измерения выполняли при скоростях нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по компонентному составу исходного гудрона и КОГГ.

Таблица 1. Компонентный состав гудрона и концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ)

Образец	Содержание, мас.%			
	ТНР (карбены + карбоиды)	ТР		
		масла (углеводороды)	смолы	асфальтены
Гудрон	—	49,9	39,8	10,3
КОГГ	13,9	23,2	14,3	48,6

Предполагается, что в составе ТНР кроме образовавшихся в процессе гидрокрекинга карбенов и карбоидов имеется также незначительное количество тонкодисперсных частиц отработанной угольной добавки. По сравнению с гудро-

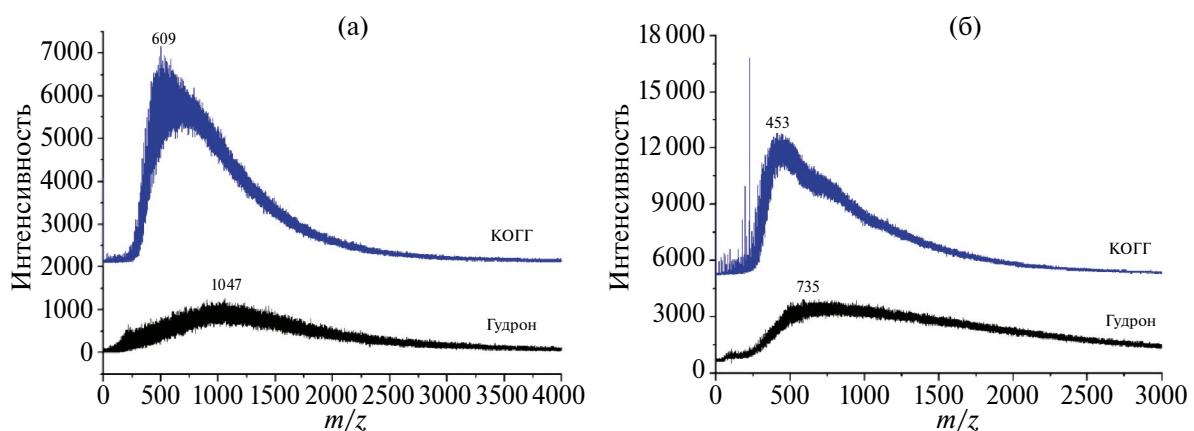


Рис. 2. МАЛДИ-спектры асфальтенов (а) и смол (б), выделенных из гудрона и КОГГ.

ном, в составе КОГГ в 2,8 раза меньше смол, но значительно выше содержание асфальтенов (в 4,7 раза). За счет усовершенствования технологии в настоящее время из тяжелого остатка после первой стадии гидрокрекинга удается обеспечить максимальный отбор дистиллятных фракций, поэтому содержание масел в составе КОГГ имеет такое низкое значение.

Сравнение МАЛДИ-спектров асфальтенов и смол (рис. 2) показывает, что максимальные значения M_{\max} для этих компонентов из КОГГ смещаются в область меньших масс по сравнению с гудроном.

При сравнении результатов определения содержания водорода и углерода для асфальтенов и смол КОГГ фиксируется уменьшение отношения Н/С по сравнению с гудроном (табл. 2). Также можно отметить, что Н/С для смол из КОГГ и асфальтенов гудрона имеет одинаковое значение.

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ

Образец	Содержание, мас.%		Н/С	Содержание, мас.%	
	C	H		V	Ni
Асфальтены					
Гудрон	84,42	7,72	1,10	0,1590	0,0291
КОГГ	84,78	6,02	0,85	0,0050	0,0049
Смолы					
Гудрон	78,46	10,11	1,41	0,0250	0,0040
КОГГ	86,31	7,91	1,10	<0,0010	0,0006

Особый интерес при изучении преобразования асфальтенов и смол в процессе гидрокрекинга представляет вопрос изменения содержания ванадия и никеля, которые в нефтяных объектах существуют в виде металлокомплексов порфиринового типа. Последние относятся к тем немногим соединениям в составе смол и асфальтенов, для которых возможно их извлечение и структурная идентификация. Данная особенность является одной из причин повышенного интереса к данному классу соединений и дает возможность лучше понять природу взаимодействия асфальтенов с металлопорфиринаами в различных процессах [16].

Ранее нами было показано, что ванадилпорфирины выполняют связующую функцию в процессе агрегирования асфальтенов [24]. Известно, что в процессе гидрокрекинга асфальтены и металлокомплексы ванадила и никеля участвуют в формировании кокса и становятся его частью [25]. Полученные результаты по содержанию ванадия и никеля показывают значительное снижение данного показателя в асфальтенах и смолах КОГГ по сравнению с соответствующими компонентами гудрона. В итоге в асфальтенах содержание V и Ni меньше в 31,8 и 5,9 раза соответственно, а в смолах ванадия — в 25 раз меньше, никеля — в 6,7 раза.

В этом отношении интересным является более существенное снижение содержания V по сравнению с Ni. В результате гидрокрекинга соотношение V/Ni в асфальтенах и смолах КОГГ становится практически равным единице. При этом соотношение V/Ni в асфальтенах гудрона составляет 5,46 и в смолах 6,25, что является

характерным для нефти Волго-Уральского региона [26]. В целом наблюдаемое снижение содержания ванадия и никеля объясняется адсорбцией основного количества соединений этих металлов на поверхности сuspendedированной добавки на первой стадии процесса гидрокрекинга.

Методом ЭПР-спектроскопии проведен со-поставительный анализ по содержанию основных парамагнитных компонентов в асфальтенах КОГГ и гудрона (табл. 3).

Содержание ВК в асфальтенах КОГГ существенно ниже по сравнению с асфальтенаами гуд-

Таблица 3. Содержание ванадиловых комплексов (ВК) и свободных стабильных радикалов (ССР) в асфальтенах по данным ЭПР-спектроскопии

Образец	Содержание, $\times 10^{18}$ отн. сп. г.	
	ВК	ССР
Гудрон	6,2	54,3
КОГГ	0,4	35,4

рона, что подтверждает выявленные закономерности на основании результатов определения содержания ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание ССР в ас-

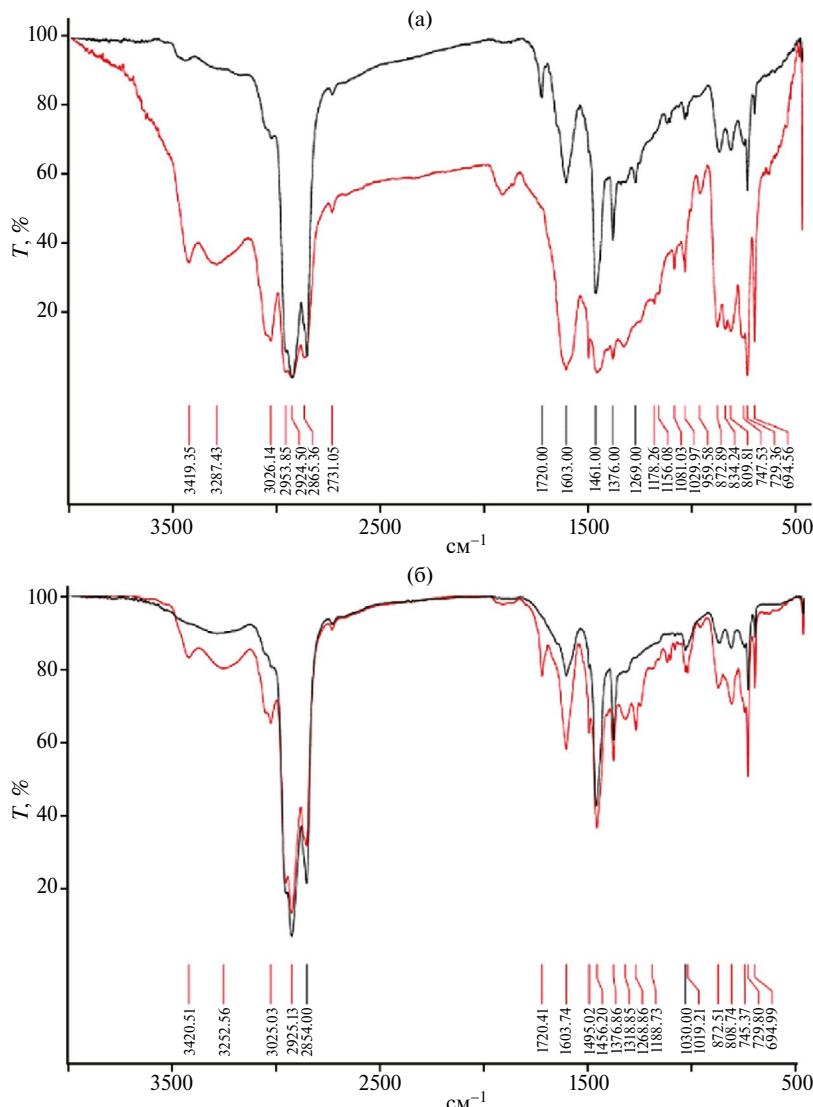


Рис. 3. ИК-спектры асфальтенов (а) и смол (б) (компоненты гудрона — черного цвета, компоненты КОГГ — красного цвета).

Таблица 4. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии

Образец	Алифатичность $\text{CH}_3 + \text{CH}_2/\text{C}=\text{C}$	Ароматичность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2$	Разветвленность CH_3/CH_2	Конденсированность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}$
Асфальтены				
Гудрон	2,7	0,4	1,5	0,7
КОГГ	2,1	0,9	0,7	1,0
Смолы				
Гудрон	3,2	0,3	1,7	0,9
КОГГ	2,3	0,6	0,9	0,9

фальтенах КОГГ составляет 65% от величины данного показателя в асфальтенах гудрона и, как видно, меняется не столь существенно в сравнении с ВК. Как известно, количество ССР в нефтяных асфальтенах отражает долю конденсированных полиароматических структур, а также локальное окружение paramагнитных центров, сопряжение с которыми может стабилизировать свободные радикалы [27, 28].

Сравнение ИК-спектров асфальтеноов и смол, а также рассчитанных спектральных коэффициентов (рис. 3, табл. 4) позволило выявить определенные сходства и различия в их структурно-групповом составе.

Асфальтены КОГГ по сравнению с асфальтенаами гудрона имеют более высокие значения коэффициентов ароматичности и конденсированности, но меньшие значения коэффициентов разветвленности и алифатичности. Для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения в спектральных коэффициентах, за исключением конденсированности, которая не меняется. В целом анализ полученных данных по спектральным коэффициентам подтверждает известные результаты по изменению состава и структуры асфальтеноов в процессе гидрокрекинга, где в основном за счет отрыва боковых алкильных заместителей в асфальтенах увеличивается доля ароматических и конденсированных структур. Особый интерес в данном случае вызывает изменение структурных характеристик смол, поскольку до настоящего времени для процесса гидрокрекинга изменения состава и свойств этих компонентов целенаправленно не исследовались.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) оценена термическая стабильность асфальтеноов и смол в интервале температур 30–600°C (табл. 5, рис. 4).

Таблица 5. Данные ТГА для асфальтеноов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ

Образцы	Температуры потери массы, °C			Остаток при 600°C, мас.%
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{макс}}$	
Асфальтены				
Гудрон	405,5	433,5	463,2	49,75
КОГГ	370,8	414,7	452,7	67,87
Смолы				
Гудрон	161,2	232,0	464,0	17,57
КОГГ	335,8	377,7	460,1	40,44

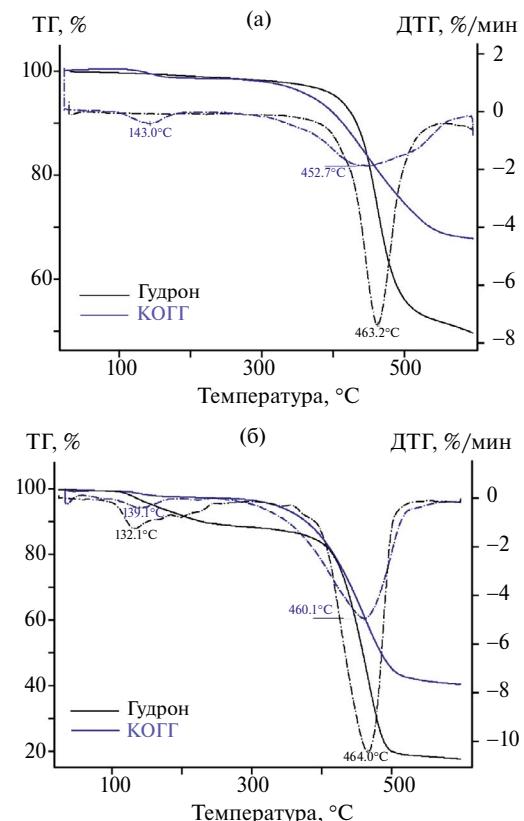


Рис. 4. ТГ/ДТГ-кривые асфальтеноов (а) и смол (б), выделенных из гудрона и КОГГ (сплошные линии — ТГ-кривые, пунктирные линии — ДТГ-кривые).

Температуры потери 5 и 10% массы для асфальтенов значительно выше, чем для смол. При этом смолы КОГГ демонстрируют более высокие величины, в то время как асфальтены, наоборот, показывают немного меньшие значения. Максимальная потеря массы для всех образцов происходит в достаточно узком диапазоне температур 452,7–464,0°C (T_{\max}), при которых за счет процессов термической деструкции и конденсации в итоге образуется остаток в виде коксоподобного продукта. Для смол и асфальтенов из КОГГ выход остатка выше, чем для соответствующих компонентов из гудрона. Полученный результат подтверждает общую особенность структуры асфальтенов и смол КОГГ, где меньше периферических алкильных заместителей, связанных с полиароматическими блоками термически менее устойчивыми вторичными C–C-связями.

Полученные результаты позволяют выявить ряд основных изменений в составе и структуре асфальтенов и смол в процессе комбинированного термо- и гидрокрекинга в суспензионной фазе. По аналогии с другими процессами гидрокрекинга в асфальтенах происходит отрыв боковых алкильных цепей, что приводит к образованию разнообразных углеводородных радикалов. Кроме того, в условиях локального недостатка водорода возникают условия для процессов поликонденсации с образованием вторичных асфальтенов с катаконденсированными полиароматическими структурами, которые считаются предшественниками кокса [11]. Молекулярная масса остаточных асфальтенов уменьшается при удалении алкильных боковых цепей, что приводит к более узкому ММР. Полученные новые данные показали, что изменение ММР смол в процессе комбинированного термо- и гидрокрекинга в суспензионной фазе имеет аналогичную с асфальтенаами тенденцию. В этом случае также не исключен вариант образования вторичных смол за счет конденсационных процессов из би- и трициклических ароматических радикалов. Ранее также сообщалось [29], что в остаточных фракциях после гидрокрекинга остаются определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты. Значительное снижение содержания ванадия и никеля в асфальтенах и смолах КОГГ в сравнении с гудроном позволяет утверждать, что основная масса соответствующих металлокомплексов преобразуется в условиях гидрокрекинга. Комплексы ванадила демонстрируют более существенное снижение по сравнению

с никелем, что может быть связано с их paramagnetismом и более высокой реакционной способностью в условиях гидрокрекинга [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование состава и свойств асфальтенов и смол остаточного продукта (КОГГ) процесса комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе в сравнении с асфальтенаами и смолами исходного гудрона. Технология отличается от других вариантов гидрокрекинга наличием отдельного реакторного блока, работающего с суспендированным слоем добавки, адсорбирующей на своей поверхности асфальтены, смолы, гетероатомные компоненты и соединения металлов, что позволяет очистить сырье от нежелательных компонентов и на следующей стадии использовать традиционный гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора для получения товарных топливных нефтепродуктов. В результате показано, что основные изменения асфальтенов и смол в данном случае происходят по аналогии с другими процессами гидрокрекинга. Изучение структуры асфальтенов и смол КОГГ методами масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии и ТГА показало, что они отличаются меньшими значениями молекулярной массы и большей долей конденсированных и ароматических структур. Максимальное значение молекулярных масс M_{\max} снизилось с 1047 до 609 а.е. для асфальтенов и с 735 до 453 а.е. для смол. Отношение H/C снизилось с 1,10 до 0,85 для асфальтенов и с 1,41 до 1,10 для смол после гидрокрекинга. Асфальтены КОГГ по сравнению с асфальтенаами гудрона имеют более высокую долю ароматических и конденсированных структур с пропорциональным уменьшением алифатичности, при этом для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения, за исключением конденсированности, которая не меняется. По содержанию ванадия и никеля показано значительное снижение данного показателя в асфальтенах и смолах КОГГ по сравнению с соответствующими компонентами гудрона, что связано с адсорбцией металлокомплексов ванадила и никеля на поверхности добавки. Результаты исследования позволяют предположить, что в составе асфальтенов и смол КОГГ в основном присутствуют новообразованные за счет поликонденсации компоненты, а также определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 г. Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Якубов М. Р. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>, SPIN-код: 1937-2391

Храмов Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8870-0457>

Идрисов Марат Ринатович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0997-2872>, SPIN-код: 8739-6447

Борисова Юлия Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1677-3668>, SPIN-код: 2400-4890

Борисов Дмитрий Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3755-7764>, SPIN-код: 2385-7552

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>, SPIN-код: 9490-4620

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>, SPIN-код: 4802-3772

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>, SPIN-код: 8875-2280

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гульмалиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М.* Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 5. С. 516–523.
<https://doi.org/10.1134/S0028242119050101>
[*Maksimov A.L., Zekel L.A., Kadieva M.K., Gulmaliev A.M., Dandaev A.U., Batov A.E., Visaliev M.Y., Kadiev K.M.* Assessment of the activity of dispersed catalyst in hydrocracking reactions of hydrocarbonaceous feedstock // Petrol. Chem. 2019. V. 59, № 9. P. 968–974.
<https://doi.org/10.1134/S096554411909010X>]
2. *Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н.* Катализическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 9. С. 981–999.
<https://doi.org/10.1070/RCR4486>
[*Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeykina V.S., Parmon V.N.* Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks // Russ. Chem. Rev. V. 84, № 9. P. 991–999.
<https://doi.org/10.1070/RCR4486>]
3. *Pham D.V., Nguyen N.T., Kang K.H., Seo P.W., Yun D., Phan P.D., Park Y.K., Park S.* Comparative study of single-and two-stage slurry-phase catalytic hydrocracking of vacuum residue for selective conversion of heavy oil // Catalysis Today. 2024. V. 426. ID114391.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114391>
4. *Al-Attas T.A., Ali S.A., Zahir M.H., Xiong Q., Al-Bogami S.A., Malaibari Z.O., Razzak S.A., Hossain M.M.* Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // Energy Fuels. 2019. V. 33, № 9. P. 7917–7949.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01532>
5. *Prajapati R., Kohli K., Maity S.K.* Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // Fuel. 2021. V. 288. ID119686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
6. *Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W.* A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 12–24.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
7. *Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R.* Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // Processes. 2021. V. 9, № 3. ID500.
<https://doi.org/10.3390/pr9030500>

8. *Konovnin A.A., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Idrisov M.R., Novikov M.A., Khramov A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K.* Deep processing of heavy resids based on TAIF-NK JSC heavy residue conversion complex // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2023. V. 59, № 1. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1007/s10553-023-01493-w>
9. *Khramov A.A., Idrisov M.R., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Novikov M.A., Konovnin A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K.* Methods of conversion of residual product of combined thermo- and hydrocracking of heavy resid // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2023. V. 59, № 1. P. 17–21.
<https://doi.org/10.1007/s10553-023-01496-7>
10. *Chacón-Patiño M.L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gómez-Escudero A., Combariza M.Y.* Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry. *Energy Fuels.* V. 29, № 10. P. 6330–6341.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
11. *Nguyen M.T., Nguyen D.L.T., Xia C., Nguyen T.B., Shokouhimehr M., Sana S.S., Grace A.N., Aghbashlo M., Tabatabaei M., Sonne C., Kim S.-Y., Lam S.S., Le V.Q.* Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives // *Fuel Processing Technology.* 2021. V. 213. ID106681.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106681>
12. *Liu D., Li Z., Fu Y., Zhang Y., Gao P., Dai C., Zheng K.* Investigation on asphaltene structures during Venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures // *Energy Fuels.* 2013. V. 7. P. 3692–3698.
<https://doi.org/10.1021/ef4003999>
13. *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. V. 24, № 9. P. 5008–5011.
<https://doi.org/10.1021/ef1005385>
14. *Nguyen N.T., Kang K.H., Pham H.H., Go K.S., Van Pham D., Seo P.W., Nho N.S., Lee C., Park S.* Catalytic hydrocracking of vacuum residue in a semi-batch reactor: Effect of catalyst concentration on asphaltene conversion and product distribution // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 102. P. 112–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.033>
15. *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. V. 353. P. 112–118.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.031>
16. *Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S.* Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press, 2010. 461 p.
<https://doi.org/10.1201/9781420066319>
17. *Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M.A., Hejazi M.A., Trabzon L.* The asphaltenes: state-of-the-art applications and future perspectives in materials science // *Energy Fuels.* 2024. V. 38, № 12. P. 10421–1044.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00060>
18. *Kamkar M., Natale G.* A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // *Fuel.* 2021. V. 285. ID119272.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119272>
19. *Enayat S., Tran M.K., Salpekar D., Kabbani M.A., Babu G., Ajayan P.M., Vargas F.M.* From crude oil production nuisance to promising energy storage material: Development of high-performance asphaltene-derived supercapacitors // *Fuel.* 2020. V. 263. ID116641.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116641>
20. *Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Galikhanov M.F., Zaripov R.B., Spiridonova R.R., Yakubov M.R., Borisov D.N.* Potential of industrial symbiosis of petroleum residues and recycled polyethylene // *Petrol. Sci. Technol.* 2024. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2024.2353279>
21. *Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R.* Heavy oil residues: application as a low-cost filler in polymeric materials // *Civil Engineering J.* 2019. V. 5, № 12. P. 2554–2568.
<http://doi.org/10.28991/cej-2019-03091432>
22. *Pripakhaylo A.V., Tsypakin A.A., Klam A.A., Andreichev A.L., Timerbaev A.R., Shapovalova O.V., Magomedov R.N.* Polyacrylonitrile composites blended with asphalt as a low-cost material for producing synthetic fibers: rheology and thermal stability // *Materials.* 2024. V. 17, № 23. P. 5725.
<https://doi.org/10.3390/ma17235725>
23. *Борисова Ю.Ю., Мусин Л.И., Борисов Д.Н., Якубов М.Р.* Экстракционное выделение высококонденсированных полиароматических компонентов из нефтяных асфальтенов // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61, № 3. С. 311–318.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121030023>
[*Borisova Y.Y., Musin L.I., Borisov D.N., Yakubov M.R.* Extraction of highly condensed polyaromatic components from petroleum asphaltenes // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 424–430.
[https://doi.org/10.1134/S0965544121050029\]](https://doi.org/10.1134/S0965544121050029)
24. *Borisova Y.Y., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Borisov D.N., Yakubova S.G., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Yakubov M.R.* Role of vanadylporphyrins in the flocculation and sedimentation of asphaltenes of heavy oils with high vanadium content // *Energy Fuels.* 2017. V. 31, № 12. P. 13382–13391.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02544>
25. *Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Дандаева А.У.,*

- Магамодов Э.Э., Кубрин Н.А.* Поведение ванадия и никеля при гидроконверсии гудрона в присутствии суспензий наноразмерных катализаторов // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 5. С. 619–629.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050135>
- [*Kadiev K.M., Zekel L.A., Kadieva M.K., Gulmaliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Y., Dandaev A.U., Magamadov E.E., Kubrin N.A.* Behavior of vanadium and nickel in hydroconversion of vacuum tower bottoms over nanosized slurry catalysts // Petrol. Chem. 2020. V. 60, № 9. P. 1009–1018.
[https://doi.org/10.1134/S0965544120090133\]](https://doi.org/10.1134/S0965544120090133)
26. *Якубов М.Р., Синяшин К.О., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Грязнов П.И., Миронов Н.А., Борисова Ю.Ю.* Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 5. С. 525–531.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117050197>
- [*Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Y.Y.* Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // Petrol. Chem. 2017. V. 57, № 10. P. 849–854.
[https://doi.org/10.1134/S096554411710019X\]](https://doi.org/10.1134/S096554411710019X)
27. *Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J.* Temperature dependence of the electron paramagnetic resonance spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and their vacuum residues // Energy Fuels. 2019. V. 33, № 2. P. 990–997.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
28. *Мартынов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г.* Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 11. С. 999–1023.
<https://doi.org/10.1070/RCR4742>
29. *Rueda-Velásquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R.* Characterization of asphaltene building blocks by cracking under favorable hydrogenation conditions // Energy Fuels. 2013. V. 27, № 4. P. 1817–1829.
<https://doi.org/10.1021/ef301521q>
30. *León A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suárez J.J.* Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // Energy Fuels. 2017. V. 31, № 4. P. 3868–3877.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>